

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1920-1921.

N° 5.

Dosage de la mannite

PAR LES

PROCÉDÉS POLARIMÉTRIQUES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1921.

PAR

Joseph BADREAU

PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE,

EX-PRÉPARATEUR DES COURS DE CHIMIE ET PHARMACIE

A L'ÉCOLE DE NANTES.

JURY { MM. VILLIERS, Président.  
DELEPINE, Professeur.  
BOUGAULT, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1921





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1920-1921.

N° 5.

Dosage de la mannite

PAR LES

PROCÉDÉS POLARIMÉTRIQUES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1921.

PAR

Joseph BADREAU

PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE,

EX-PRÉPARATEUR DES COURS DE CHIMIE ET PHARMACIE

A L'ÉCOLE DE NANTES.



JURY { MM. VILLIERS, Président.  
DELÉPINE, Professeur.  
BOUGAULT, Agrégé.

\*

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1921

# PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Doyen, O. \*, ☉ I.  
 RADAIS, Assesseur, \*, ☉ I.  
 G. DURSANT, Secrétaire, \*, ☉ I.

## PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. \*, ☉ I. .... Botanique générale.  
 VILLIERS, \*, ☉ I. .... Chimie analytique.  
 N. .... Pharmacie galénique.  
 H. GAUTIER, O. \*, ☉ I. .... Chimie minérale.  
 RADAIS, \*, ☉ I. .... Cryptogamie.  
 BÉHAL, Membre de l'Institut, C. \*, ☉ I. .... Chimie organique.  
 PERROT, O. \*, ☉ I. .... Matière médicale.  
 COUTIÈRE, \*, ☉ I. .... Zoologie.  
 BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☉ I. .... Physique.  
 GRIMBERT, \*, ☉ I. .... Chimie biologique.  
 LEBEAU, O. \*, ☉ I. .... Pharmacie chimique.  
 DELÉPINE, \*, ☉ I. .... Hydrologie et Hygiène.  
 GUERBET, ☉ I. .... Toxicologie.

*Directeur honoraire* : M. GUIGNARD, C. \*, ☉ I.

*Professeur honoraire* : M. MOUREU, C. \*, ☉ I.

## CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, \*, ☉ I. .... Minéralogie.  
 Marc HONNORAT, \*, ☉ I. .... Législation et Déontologie pharmaceutiques.  
 LUTZ, ☉ I. .... Cryptogamie.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                    |                       |                    |
|--------------------|-----------------------|--------------------|
| MM. BOUGAULT, ☉ I. | MM. TASSILLY, *, ☉ I. | MM. GORIS, *, ☉ I. |
| SOMMELET, ☉ I.     | GUÉRIN, ☉ I.          | LAUNOY, *, ☉ I.    |
| DAMIENS, ☉ I.      | LUTZ, ☉ I.            | HÉRISSEY, *, ☉ I.  |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, \*, ☉ I. .... Chimie générale.  
 COUSIN, ☉ I. .... Chimie analytique.  
 SOUÈGES, ☉ I. .... Micrographie.  
 LEROUX, ☉ I. .... Physique.  
 DEVAL, ☉ I. .... Microbiologie.  
 JAVILLIER, \*, ☉ I. .... Travaux généraux de 4<sup>e</sup> année.

*Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. JAVILLIER, \*, ☉ I.

*Bibliothécaire en Chef* : M. DORVEAUX, ☉ I.

A MA FEMME.

A MON FILS.

A MON FRÈRE.

A MES SŒURS.

A M. VILLIERS,

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

A M. BOUGAULT,

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE PHARMACIE,  
PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE PARIS.

*Hommage de profonde reconnaissance.*

Après avoir exercé la pharmacie pendant plus de vingt années dans une petite ville de province et avoir été, pendant ces vingt années, obligé de sacrifier la partie scientifique de notre profession à sa partie commerciale, nous n'étions pas sans appréhension quand nous avons résolu de nous remettre à l'étude de la Chimie. L'extrême amabilité avec laquelle M. VILLIERS nous a reçu dans son laboratoire et les excellents conseils que nous a prodigués M. BOUGAULT ont tellement simplifié notre tâche qu'elle est devenue pour nous un plaisir.

Nous sommes heureux de remercier M. VILLIERS et M. BOUGAULT et de leur témoigner notre profonde reconnaissance et notre respectueux attachement.

Nous serions un ingrat si nous oublions de rendre hommage à M. CATTELAÏN, préparateur de Chimie analytique, dont la science et l'exquise camaraderie nous ont été d'un précieux secours.

---



## HISTORIQUE.

---

En 1861, LOIR, professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, constate (1) que la mannite, traitée par  $\text{AzO}^3\text{H}$  fumant, donne une nitro-mannite soluble dans l'alcool et qui dévie la lumière polarisée de 28 divisions saccharimétriques. Ayant préparé avec le même acide azotique, une nitrodulcité et celle-ci ne dévient pas la lumière polarisée, il en conclut que la mannite doit être active.

En 1873, BOUCHARDAT (2) démontre le pouvoir rotatoire de tous les éthers neutres de la mannite, et il admet que la mannite, substance inactive par elle-même, acquerrait, dans ses combinaisons avec les acides ou par le fait de déshydratation, la propriété d'agir sur la lumière polarisée.

La même année, VIGNON (3), en ajoutant de l'acide borique constate une déviation de 5' à droite ; remplaçant l'acide borique par le borate de soude, il obtient une déviation de 20' à droite ; il en conclut que la mannite est une substance active, l'acide borique et le borax n'ayant fait qu'augmenter, par une action qui leur est propre, la dissymétrie préexistant dans la molécule.

En 1875, BOUCHARDAT (4) en examinant, sous une épaisseur de 3 mètres, une solution de mannite à 15  $\frac{0}{100}$ , démon-

(1) *Bulletin Soc. chimique*, t. 2, p. 213 (1861).

(2) *C. R. Ac. Sc.*, t. 76, p. 1550 (1873).

(3) *Bul. Soc. Chim.*, t. 20, p. 533 (1873).

(4) *C. R. Ac. Sc.*, t. 120, (1875).

tre que le pouvoir rotatoire de la mannite est réel, qu'il est lévogyre et égal à  $\alpha_D = -15'$ .

En 1878, KLEIN (1) en ajoutant des quantités variables de borax à une quantité constante de mannite dissoute, est arrivé à ce résultat, qu'au delà du rapport d'une molécule de borax pour deux de mannite, une nouvelle addition de borax se comporte sensiblement comme un corps inactif.

En 1894, MULLER (2) publie un procédé de dosage de la mannite par le polarimètre : il emploie un poids constant de borate de soude (1400 mgr. dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau) et en ajoutant des quantités progressives de mannite dans cette solution, il constate que la déviation du plan de polarisation est proportionnelle à l'augmentation du poids de la mannite en dissolution.

Jusqu'en 1895, les travaux des chimistes avaient donc démontré que la mannite, longtemps considérée comme inactive, était douée du pouvoir rotatoire et que ce pouvoir rotatoire, considérablement augmenté par le borax, pouvait être utilisé dans le dosage d'une solution de mannite.

Quelques années plus tard, M. BOUGAULT commença une étude sur l'action de l'acide antimonieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite et il constata que l'acide antimonieux exaltait considérablement le pouvoir rotatoire de la mannite. M. BOUGAULT n'a pas publié son travail, mais il a bien voulu nous communiquer ses notes, et c'est sur son conseil que nous avons étudié, pour notre thèse, l'action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite.

Nous avons d'abord examiné l'action de l'acide arsénieux sur la mannite pure en solution aqueuse et l'influence des différents facteurs qui peuvent modifier cette action. Cette étude nous ayant permis d'affirmer que le dosage de la mannite, en présence de l'acide arsénieux, était très

(1) *C. R. Ac. Sc.*, t. 86, p. 826 (1878).

(2) *Bull. Soc. Chim.*, série 3, t. XI, p. 329 (1894).

simple par le procédé polarimétrique, nous avons cherché à l'appliquer au dosage de la mannite dans les différents végétaux ou produits de végétaux dans lesquels elle se trouve, mais il nous fallait préalablement nous assurer que nos observations ne seraient pas gênées par les solvants les plus employés après l'eau, c'est-à-dire par l'alcool et la glycérine et par les corps actifs qui coexistent avec la mannite dans les végétaux ou leurs produits. C'est ainsi que nous avons étudié l'action de l'acide arsénieux sur le glucose, le lévulose, l'acide malique et l'acide tartrique. Les résultats obtenus nous ayant intéressé, nous avons voulu étendre nos observations à tous les corps possédant plusieurs fonctions alcool et un C asymétrique ; malheureusement la plupart de ces corps ne sont pas dans le commerce, ils ne se trouvent que dans les collections des savants qui les ont découverts et préparés. Nous sommes heureux de remercier M. VILLIERS, M. BOUGAULT et M. HÉRISSEY, professeurs à la Faculté de Pharmacie et M. BERTRAND, professeur à l'Institut Pasteur d'avoir bien voulu nous procurer les produits qui nous étaient nécessaires. Grâce à eux, nous avons pu étudier l'action de l'acide arsénieux sur au moins un échantillon de chaque série des polyols, depuis l'érythrite jusqu'aux heptites et l'action de l'acide arsénieux sur tous les principaux pentoses, hexoses, saccharoses.

Voici le plan que nous avons suivi :

## PLAN

---

CHAPITRE I. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite pure en solution aqueuse.

§ I. — Influence de l'alcalinité.

§ II. — de la température.

§ III. — Influence de la quantité d'acide arsénieux.

§ IV. — — de la quantité de mannite.

§ V. — Conditions nécessaires au dosage polarimétrique de la mannite pure en solution aqueuse.

CHAPITRE II. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite pure en présence de l'alcool éthylique et de la glycérine.

CHAPITRE III. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la pentaérythrite, de la quercite et de l'inosite.

CHAPITRE IV. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des polyols à chaîne ouverte (*érythrite, arabite, sorbite, volémité, perséite*).

CHAPITRE V. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des aldopentoses et aldohexoses (*arabinose, xylose, glucose, galactose*).

CHAPITRE VI. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des cétohexoses (*lévulose, sorbose*).

CHAPITRE VII. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des saccharoses (bioses et tétroses) (*sucre de canne, lactose, maltose, tréhalose, stachyose*).

CHAPITRE VIII. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des polysaccharides (*dextrine, cellulosine*).

CHAPITRE IX. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des acides-alcools (*acide malique, acide tartrique*).

CHAPITRE X. — Dosage de la mannite dans un végétal ou produit végétal.

CHAPITRE XI. — Applications.

§ I. — Dosage de la mannite dans la manne.

§ II. — — dans un vin mannité.

§ III. — — dans un champignon.

CHAPITRE XII. — Résumé et conclusions.

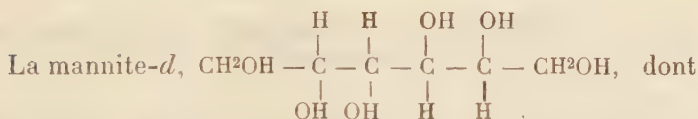
Toutes les observations polarimétriques, notées dans le cours de ce travail, ont été faites au polarimètre Laurent à l'aide d'un tube de cinquante centimètres.

## CHAPITRE PREMIER

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite pure en solution aqueuse.

---



nous nous sommes servi, est une mannite chimiquement pure. Nous nous sommes assuré qu'elle ne réduisait pas la liqueur de Fehling, ni directement, ni après chauffage au bain-marie en présence de HCl. Nous avons déterminé son point de fusion =  $165^{\circ}5 - 166^{\circ}$ .

Une solution  $\frac{n}{2}$  à 91 gr. pour 1000  $\text{cm}^3$ , examinée au polarimètre, nous a donné tantôt  $\alpha = -6'$ , tantôt  $\alpha = -7'$ , ce qui donne pour  $\alpha_D$  un chiffre moyen égal à  $-14'16''$  (BERTHELOT et JUNGLEISCH (1) donnent pour  $\alpha_D -15'$ , BOUCHARDAT (2) avait trouvé pour  $\alpha_j -15'$ ).

Une solution même très diluée d'acide arsénieux change le sens de cette déviation et l'augmente considérablement: la solution suivante :

$$\begin{aligned} \text{Mannite} &= 0 \text{ gr.}, 910 \text{ mmg.} \\ \text{As}^2\text{O}^3 \text{ pur} &= 0 \text{ gr.}, 099 \text{ —} \\ \text{H}^2\text{O} \text{ q. s. pour } 50 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

(1) BERTHELOT et JUNGLEISCH. — *Traité de Chimie organique*, édition 1904.

(2) C. R. Ac. Sc., t. 80, p. 120, 1875.

qui renferme à peine 2  $\frac{0}{100}$  d'acide arsénieux, donne une déviation à droite de  $+0^{\circ}15'$  d'où  $\alpha_d = +2^{\circ}44'$ .

Différents facteurs peuvent intervenir pour modifier cette action et nous avons étudié successivement l'influence :

1° De l'alcalinité de la solution arsenicale ;

2° De la température ;

3° De la quantité d'acide arsénieux (la quantité de mannite et le volume du mélange restant fixes) ;

4° De la quantité de mannite (la quantité d'acide arsénieux et le volume du mélange restant fixes).

### § 1. — Influence de l'alcalinité de la solution arsenicale.

L'étude de cette influence a une grande importance ; car non seulement l'alcalinité augmente l'action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite, mais, l'acide arsénieux étant très peu et très difficilement soluble dans l'eau, il nous était impossible d'étudier l'action d'une grande quantité d'acide arsénieux sur la mannite ; au contraire, l'acide arsénieux étant facilement et très soluble dans l'eau au contact d'un carbonate alcalin, une telle solution simplifiait beaucoup nos recherches.

MÜNTZ et AUBIN (1) ont montré que les sels alcalins provoquent une exaltation dextrogyre du pouvoir rotatoire de la mannite. En effet les solutions :

Mannite = 0 gr.,910 mmg.

$\text{CO}^3\text{K}^2\text{sec} = 13 \text{ gr.,}800$  —

$\text{H}_2\text{O}$  q. s. p. 50  $\text{cm}^3$

Mannite = 0 gr.,910 mmg.

$\text{CO}^3\text{Na}^2\text{sec} = 10 \text{ gr.,}600$  —

$\text{H}_2\text{O}$  q. s. p. 50  $\text{cm}^3$

dans lesquelles nous avons exagéré, à dessein, la proportion de  $\text{CO}^3\text{K}^2$  et de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ , dévient la lumière polarisée, la première de  $+0^{\circ}28'$ , la seconde de  $+0^{\circ}30'$ .

(1) *C. R. Ac. Sc.*, t. 83, p. 1213, 1876.

Le carbonate de potassium et le carbonate de sodium ont donc pour une même quantité moléculaire des actions très voisines. On peut employer l'un ou l'autre pour dissoudre l'acide arsénieux ; ce qui importe le plus si l'on veut que les résultats obtenus soient comparables, c'est d'employer une solution arsenicale qui renferme toujours, par rapport à l'acide arsénieux, la même proportion moléculaire de carbonate alcalin ; en effet, la solution :

|                                            |                                 |
|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Mannite                                    | = 0 gr.,910 mmg. = 1/2 molécule |
| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>             | = 1 gr.,980 — = 1 mol. —        |
| CO <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> pur et sec | = 1 gr.,060 — = 1 mol. —        |
| H <sup>2</sup> O q. s. p.                  | 50 cm <sup>3</sup>              |

dévie la lumière polarisée de  $+ 3^{\circ}34'$  et si nous doublons la quantité de CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup> (1 gr.,60  $\times$  2 = 2 gr.,120 mmg. = 2 molécules), nous obtenons une déviation de  $+ 3^{\circ}45'$ . Toutefois, si l'on élève la proportion d'acide arsénieux par rapport à la mannite, l'action du carbonate devient inappréciable et les deux formules :

|                                            |                                 |
|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Mannite                                    | = 0 gr.,910 mmg. = 1/2 molécule |
| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>             | = 7 gr.,920 — = 4 mol. —        |
| CO <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> pur et sec | = 4 gr.,240 — = 4 mol. —        |
| H <sup>2</sup> O q. s. p.                  | 50 cm <sup>3</sup>              |

et

|                                            |                                 |
|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Mannite                                    | = 0 gr.,910 mmg. = 1/2 molécule |
| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>             | = 7 gr.,920 — = 4 mol. —        |
| CO <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> pur et sec | = 5 gr.,300 — = 5 mol. —        |
| H <sup>2</sup> O q. s. p.                  | 50 cm <sup>3</sup>              |

nous ont donné également  $\alpha = + 4^{\circ}16'$ .

La solution arsenicale qui nous a servi dans toutes nos expériences a été faite d'après la formule suivante :

|                                            |              |
|--------------------------------------------|--------------|
| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> pur.....    | = 198 gr.    |
| CO <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> pur et sec | = 132 gr.,50 |
| H <sup>2</sup> O q. s. p.                  | 1000         |

Cette solution que nous appellerons solution A, titrée avec le plus grand soin, est normale moléculaire pour l'acide arsénieux ; mais nous n'avons pu, comme nous l'aurions désiré, la faire normale pour  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ , car la quantité de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  serait trop faible et la solution laisserait promptement déposer  $\text{As}^2\text{O}^3$ , ni la faire deux fois normale, car l'alcalinité plus grande de la liqueur aurait été un obstacle dans l'observation de certains sucres qui se colorent très facilement sous l'influence des alcalins. Toutefois le nombre 132,50 n'est pas arbitraire, il correspond à 1 molécule 1/4 de carbonate neutre de soude.

## § 2. — Influence de la température.

MULLER (1) a remarqué qu'une solution renfermant 2 gr.,003 mmg. mannite et 1400 mmg. borate de soude et eau q. s. pour 50  $\text{cm}^3$  donnait à 16° une déviation de + 4°42 et à 30° une déviation de 4°47' ; nous avons examiné à 16°, à 21° et à 30° la solution

|                            |                     |                                       |
|----------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| Mannite                    | = 0 gr.,910 mmg.    |                                       |
| $\text{As}^2\text{O}^3$    | = 1 gr.,980 —       | } = 10 $\text{cm}^3$ Sol A (V.p. 13). |
| $\text{CO}^3\text{Na}^2$   | = 1 gr.,360 —       |                                       |
| $\text{H}^2\text{O}$ q. s. | p. 50 $\text{cm}^3$ |                                       |

nous avons trouvé que :

|       |                       |       |
|-------|-----------------------|-------|
| à 16° | la déviation était de | 3°36' |
| à 21° | —                     | 3°36' |
| à 30° | —                     | 3°40' |

On voit qu'entre 16 et 30° la différence est appréciable, mais qu'entre 16 et 21°, température moyenne des laboratoires, la différence est nulle. Toutes nos expériences ayant été faites entre 16 et 21°, nous n'avons pas eu à tenir compte de la température.

(1) *Bul. Soc. chimique*, série 3, t. 11, p. 329, 1893.

### §3. — Influence de la quantité d'acide arsénieux

(Les quantités de mannite et le volume de la solution restant invariables).

Nous avons fait de nombreuses expériences dont les résultats sont exposés dans les tableaux suivants :

**TABLEAU A.**

Mannite = 0 gr.,455 = 1/4 molécule (1).

Volume du mélange mannito-arsénical = 100 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |            | Volume de la solution A arsenicale (V. p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids      |                                               |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198  | 1 cm <sup>3</sup>                             | + 0°14'  | + 10°15'   |
| 1/2                                       | 0 gr.,990  | 5 cm <sup>3</sup>                             | + 0°42'  | + 30°46'   |
| 1                                         | 1 gr.,980  | 10 cm <sup>3</sup>                            | + 0°54'  | + 39°33'   |
| 2                                         | 3 gr.,960  | 20 cm <sup>3</sup>                            | + 1°1'   | + 44°41'   |
| 3                                         | 5 gr.,940  | 30 cm <sup>3</sup>                            | + 1°3'   | + 46°9'    |
| 4                                         | 7 gr.,920  | 40 cm <sup>3</sup>                            | + 1°4'   | + 46°53'   |
| 5                                         | 9 gr.,900  | 50 cm <sup>3</sup>                            | + 1°4'   | + 46°53'   |
| 10                                        | 19 gr.,800 | 100 cm <sup>3</sup>                           | + 1°4'   | + 46°53'   |

**TABLEAU B.**

Mannite = 0 gr.,455 = 1/4 molécule.

Volume du mélange mannito-arsénical = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |           | Volume de la solution A arsenicale (V. p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids     |                                               |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198 | 1 cm <sup>3</sup>                             | + 0°42'  | + 15°23'   |
| 1/2                                       | 0 gr.,990 | 5 cm <sup>3</sup>                             | + 1°42'  | + 37°21'   |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | + 1°58'  | + 43°13'   |
| 2                                         | 3 gr.,960 | 20 cm <sup>3</sup>                            | + 2°6'   | + 46°9'    |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 4                                         | 7 gr.,920 | 40 cm <sup>3</sup>                            | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 5                                         | 9 gr.,900 | 50 cm <sup>3</sup>                            | + 2°8'   | + 46°53'   |

(1) Nous avons convenu d'appeler poids d'une molécule, la centième partie du poids moléculaire.

TABLEAU C.

Mannite = 0 gr.,910 = 1/2 molécule.

Volume du mélange mannito-arsenical = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |           | Volume<br>de la<br>solution A<br>arsenical<br>(V. p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids     |                                                          |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198 | 1 cm <sup>3</sup>                                        | + 0°55'  | + 10°4'    |
| 1/2                                       | 0 gr.,990 | 5 cm <sup>3</sup>                                        | + 2°50'  | + 31°8'    |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                                       | + 3°36'  | + 39°33'   |
| 2                                         | 3 gr.,960 | 20 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°4'   | + 44°41'   |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°12'  | + 46°9'    |
| 4                                         | 7 gr.,920 | 40 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°16'  | + 46°53'   |
| 5                                         | 9 gr.,900 | 50 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°16'  | + 46°53'   |

TABLEAU D.

Mannite = 0 gr.,910 = 1/2 molécule.

Volume du mélange mannito-arsenical = 100 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |            | Volume<br>de la<br>solution A<br>arsenical<br>(V. p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids      |                                                          |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198  | 1 cm <sup>3</sup>                                        | + 0°22'  | + 8°3'     |
| 1/2                                       | 0 gr.,990  | 5 cm <sup>3</sup>                                        | + 1°14'  | + 27°6'    |
| 1                                         | 1 gr.,980  | 10 cm <sup>3</sup>                                       | + 1°43'  | + 37°43'   |
| 2                                         | 3 gr.,960  | 20 cm <sup>3</sup>                                       | + 1°58'  | + 43°13'   |
| 3                                         | 5 gr.,940  | 30 cm <sup>3</sup>                                       | + 2°6'   | + 46°9'    |
| 4                                         | 7 gr.,920  | 40 cm <sup>3</sup>                                       | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 5                                         | 9 gr.,900  | 50 cm <sup>3</sup>                                       | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 10                                        | 19 gr.,800 | 100 cm <sup>3</sup>                                      | + 2°8'   | + 46°53'   |

**TABLEAU E.**

Mannite = 1 gr.,820 = 1 molécule.

Volume du mélange mannito-arsenical = 100 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |            | Volume<br>de la<br>solution A<br>arsenical<br>(V. p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids      |                                                          |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198  | 1 cm <sup>3</sup>                                        | + 0°33'  | + 6°2'     |
| 1/2                                       | 0 gr.,990  | 5 cm <sup>3</sup>                                        | + 2°5'   | + 22°53'   |
| 1                                         | 1 gr.,980  | 10 cm <sup>3</sup>                                       | + 3°5'   | + 33°52'   |
| 2                                         | 3 gr.,960  | 20 cm <sup>3</sup>                                       | + 3°51'  | + 42°18'   |
| 3                                         | 5 gr.,940  | 30 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°3'   | + 44°30'   |
| 4                                         | 7 gr.,920  | 40 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°10'  | + 45°47'   |
| 5                                         | 9 gr.,900  | 50 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°13'  | + 46°20'   |
| 6                                         | 11 gr.,880 | 60 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°16'  | + 46°53'   |
| 8                                         | 15 gr.,840 | 80 cm <sup>3</sup>                                       | + 4°16'  | + 46°53'   |
| 10                                        | 19 gr.,800 | 100 cm <sup>3</sup>                                      | + 4°16'  | + 46°53'   |

**§ 4. — Influence de la quantité de mannite.**

*(La quantité d'acide arsénieux et le volume du mélange  
restant fixes).*

Le tableau suivant résume nos observations.

**TABLEAU F.**

Acide arsénieux = 5 gr.,940 = 3 molécules = 30 cm<sup>3</sup> solution A  
(V. page 13).

Volume du mélange mannito-arsenical = 50 cm<sup>3</sup>.

| Poids de Mannite | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|------------------|----------|------------|
| 0 gr.,050        | + 0°14'  | + 46°36'   |
| 0 gr.,100        | + 0°28'  | + 46°36'   |
| 0 gr.,150        | + 0°43'  | + 47°      |
| 0 gr.,300 (1)    | + 1°24'  | + 46°36'   |

(1) En convenant d'appeler poids d'une molécule la  $\frac{1}{100}$  partie du poids moléculaire, 0 gr.,300 de mannite correspondent à  $\frac{0,300}{1,820}$  = environ  $\frac{1}{6}$  molécule.

### § 5. — Dosage de la mannite en solution aqueuse.

Examinons d'abord les tableaux A, D, E dans lesquels le volume de la solution est de  $100\text{ cm}^3$  ; nous voyons que, pour une même addition de  $1/10$  de molécule d'acide arsénieux, nous obtenons des pouvoirs rotatoires différents :  $10^{\circ}15'$ ,  $8^{\circ}3'$ ,  $6^{\circ}2'$ , ces pouvoirs rotatoires diminuant quand la dilution de la mannite augmente ; puis, si nous augmentons la quantité d'acide arsénieux, ces pouvoirs rotatoires augmentent en tendant à se rapprocher les uns des autres : c'est ainsi que l'addition de 3 molécules d'acide arsénieux donne  $46^{\circ}22'$ ,  $46^{\circ}9'$ ,  $44^{\circ}30'$  ; nous constatons des résultats de même ordre dans les tableaux B et C. Enfin il arrive un moment où l'addition d'une certaine quantité d'acide arsénieux donne, dans tous les tableaux, des pouvoirs rotatoires égaux quelle que soit la dilution de la mannite, et alors, c'est là le fait le plus saillant, quelle que soit la quantité d'acide arsénieux surajoutée, le pouvoir rotatoire reste constant et égal à  $46^{\circ}53'$ .

Nous devons remarquer que le point où le pouvoir rotatoire atteint son maximum dans chaque tableau n'est pas le même dans tous les tableaux : dans le tableau A, pour  $1/4$  de molécule de mannite, il faut 4 molécules d'acide arsénieux, c'est-à-dire que le rapport moléculaire est de 1 à 16 ; dans le tableau D, le rapport moléculaire est de 1 à 8 ; dans le tableau E, il est de 1 à 6 ; dans le tableau B, il est de 1 à 12, et dans le tableau C, il est de 1 à 8.

Examinons maintenant le tableau F ; nous voyons que, le rapport moléculaire de l'acide arsénieux à la mannite étant constamment supérieur à 16, les pouvoirs rotatoires trouvés sont tous sensiblement égaux et suffisamment rapprochés du chiffre  $46^{\circ}53'$  et nous voyons que les déviations observées sont proportionnelles aux poids de mannite employés.

Puisque, dans certaines conditions, la mannite a un pouvoir rotatoire constant très voisin de  $46^{\circ}53'$  et que, alors, les déviations sont proportionnelles aux poids, il est possible et facile de doser la mannite en solution aqueuse par la méthode optique. Les conditions nécessaires sont : 1<sup>o</sup> d'opérer à une température comprise entre  $16$  et  $21^{\circ}$  ; 2<sup>o</sup> de mettre en présence de la mannite en solution un poids d'acide arsénieux tel que le rapport moléculaire de l'acide arsénieux à la mannite soit au moins égal à 16 (1).

Soient  $N$  et  $N'$  les nombres de molécules d'acide arsénieux et de mannite mis en présence, on devra avoir  $\frac{N}{N'} = 16$ , mais si nous appelons  $P$  et  $P'$  les poids d'acide arsénieux et de mannite, on a  $N = \frac{P}{198}$  et  $N' = \frac{P'}{182}$ , d'où  $\frac{N}{N'} = \frac{P}{P'} \times \frac{182}{198} = 16$ , et  $\frac{P}{P'} = \frac{16 \times 198}{182} = 17,41$ , c'est-à-dire que le poids d'acide arsénieux devra toujours être environ 17,5 fois plus fort que celui de la mannite.

Voici le procédé que nous avons employé avec succès pour les nombreux dosages que nous avons effectués dans des solutions aqueuses de mannite pure.

Dans un ballon jaugé de  $50 \text{ cm}^3$ , mettre  $20 \text{ cm}^3$  de la solution de mannite à titrer et ajouter  $30 \text{ cm}^3$  de la solution arsenicale A dont nous avons donné la formule (V. page 13). Agiter pour bien mélanger, filtrer avec soin pour avoir une solution très limpide, examiner au polarimètre, le poids de la mannite sera donné par la formule

$$46^{\circ}53' = \frac{\alpha \times 50}{l \times x} \text{ d'où } x = \frac{\alpha \times 50}{l \times 46^{\circ}53'}.$$

Les  $30 \text{ cm}^3$  de la solution arsenicale A renfermant 5 gr.,940 d'anhydride arsénieux, si nous trouvons  $\alpha$  supérieur à  $\frac{5 \text{ gr.},94}{17,5} = 0 \text{ gr.},339$ , la solution de mannite devra

(1) Nous avons vu, page 18, que ce rapport pourrait, dans certaines conditions de dilution, être abaissé à 12 et même à 6; mais le chiffre 16 a l'avantage de s'appliquer à tous les cas.

être diluée de façon qu'elle renferme moins de 0 gr.,339 par 20 cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire moins de 1 gr.,70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> et un nouveau dosage fait en tenant compte de la dilution donnera un résultat aussi exact que peut l'être un dosage polarimétrique.

La quantité *x* trouvée étant celle qui existe dans 20 cm<sup>3</sup> de la solution, il est facile de rapporter au litre.

---

## CHAPITRE II.

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite en présence de l'alcool éthylique ou de la glycérine.

---

L'alcool éthylique et la glycérine ne renferment pas dans leur formule de C asymétrique et, par suite, n'ont pas d'action sur la lumière polarisée; mais si, comme le suppose KLEIN (1), c'est en formant avec les groupements alcools de la mannite des combinaisons mannito-boraciques que le borax augmente le pouvoir rotatoire de la mannite, il se peut que l'acide arsénieux forme, lui aussi, avec la mannite, des combinaisons mannito-arsenicales actives et forme, avec des corps à fonction alcool autres que la mannite, des combinaisons qui peuvent faire varier l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

Les tableaux suivants résument nos observations.

(1) *C. R. Ac. Sciences*, t. 86, page 826 (1878).

**TABEAU G.**

*Action de l'alcool éthylique.*

Mannite = 0 gr.,455 = 1/4 molécule.

Volume du mélange = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |           | Volume de la solution A arsenicale (V. p. 13) | Volume de l'alcool ajouté | $\alpha$ | $\alpha_1$ |
|-------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|---------------------------|----------|------------|
| moles                                     | poids     |                                               |                           |          |            |
| 0                                         | 0         | 0                                             | 10 cm <sup>3</sup>        | 0        |            |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 0                         | + 1°58'  | + 43°13'   |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 5 cm <sup>3</sup>         | + 2°2'   | + 44°40'   |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 10 cm <sup>3</sup>        | + 2°10'  | + 47°37'   |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 0                         | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 5 cm <sup>3</sup>         | + 2°20'  | + 51°16'   |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 10 cm <sup>3</sup>        | + 2°26'  | + 53°28'   |

**TABEAU H.**

*Action de la glycérine.*

Mannite = 0 gr.,455 = 1/4 molécule.

Volume du mélange = 50 cm<sup>3</sup>.

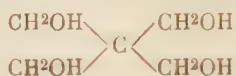
| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |       | Volume de la solution A arsenicale (V. p. 13) | Poids de la glycérine | $\alpha$ | $\alpha_1$ |
|-------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|-----------------------|----------|------------|
| moles                                     | poids |                                               |                       |          |            |
| 0                                         | 0     | 0                                             | 3 gr.,68 = 4 mol.     | 0        | 0          |
| 1                                         | 1,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 0                     | + 1°58'  | + 43°13'   |
| 1                                         | 1,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 3 gr.,68 = 4 mol.     | + 1°50'  | + 40°47'   |
| 1                                         | 1,980 | 10 cm <sup>3</sup>                            | 7 gr.,36 = 8 mol.     | + 1°38'  | + 35°53'   |
| 3                                         | 5,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 0                     | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 3                                         | 5,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 1 gr.,84 = 2 mol.     | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 3                                         | 5,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 3 gr.,68 = 4 mol.     | + 2°8'   | + 46°53'   |
| 3                                         | 5,940 | 30 cm <sup>3</sup>                            | 7 gr.,36 = 8 mol.     | + 2°5'   | + 45°47'   |

D'après le tableau G, nous voyons que la présence de l'alcool augmente l'action de l'acide arsénieux sur la mannite. Donc, si l'on veut doser la mannite dans une solution alcoolique, dans un vin par exemple, il faudra totalement éliminer l'alcool par distillation et ramener au volume initial par addition d'eau distillée.

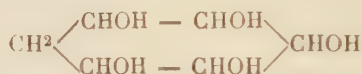
D'après le tableau H, nous voyons que, si le poids de glycérine est supérieur dans la solution au poids de l'acide arsénieux, il y a diminution de l'action de l'acide arsénieux. Si le poids de la glycérine est inférieur à celui de l'acide arsénieux, l'action de celui-ci n'est pas modifiée. Il n'y a donc pas intérêt à éliminer la glycérine, ce qui pourrait se faire en évaporant la solution de mannite en consistance sirupeuse et reprenant par l'alcool à 98°, il est plus simple de diluer la solution de mannite de façon que la quantité de glycérine soit inférieure à la quantité d'acide arsénieux ajouté. Si la glycérine a été introduite, on en connaît la quantité et la dilution est facile, si elle pré-existe dans la solution et si l'on ignore la quantité contenue, il faudra faire plusieurs dilutions successives qui soient entre elles dans un rapport bien déterminé et examiner chaque dilution au polarimètre en présence de la plus grande quantité possible d'acide arsénieux. Quand on aura obtenu deux déviations dont les chiffres soient dans un rapport égal au rapport des deux dernières dilutions observées, c'est que la glycérine n'est plus en quantité suffisante pour que son action soit sensible et les deux résultats observés sont exacts. En appliquant la formule  $\alpha_v = \frac{\alpha V}{l_p}$  et en tenant compte de la dilution, on trouvera facilement le poids de mannite renfermé dans la première solution.

Pourquoi la glycérine diminue-t-elle l'action de l'acide arsénieux sur la mannite ? Nous pouvons supposer que lorsque la mannite et l'acide arsénieux se trouvent mélan-

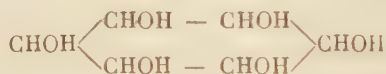
gés à un ou plusieurs corps à fonctions alcooliques, il doit se former relativement moins de composé mannito-arsénical actif (V. *page 21*) qu'avec la mannite pure parce que dans ce cas l'action de l'acide arsénieux doit se partager entre les différents groupements alcools. Mais alors comment expliquer que l'alcool éthylique augmente l'action de l'acide arsénieux ? Dans le but d'élucider la question, nous avons étudié l'action de la pentaérythrite



de la quercité :



de l'inosite :



qui, d'après leur formule développée renferment, la 1<sup>re</sup> 4 fonctions alcool primaire, la 2<sup>e</sup> 5 fonctions alcool secondaire et la 3<sup>e</sup> 6 fonctions alcool secondaire,

---

## CHAPITRE III.

---

### Action de l'acide arsénieux sur la pentaérythrite, la quercite et l'inosite.

---

#### § 1. — Action de l'acide arsénieux sur la pentaérythrite.

La pentaérythrite  $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array} \rangle \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array}$  n'ayant pas de C asymétrique est sans action sur la lumière polarisée et l'acide arsénieux ne la rend pas active.

La solution :

Pentaérythrite..... = 0 gr.,272

Mannite ..... = 0 gr.,455

Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>*)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné tantôt  $\alpha = + 2^{\circ}10'$ , tantôt  $+ 2^{\circ}8'$ .

Les observations précédentes faites sur 0 gr.,455 mannite pure sous un même volume de 50 cm<sup>3</sup> nous donnant en présence de la même quantité d'acide arsénieux, une déviation de  $2^{\circ}8'$ , nous voyons que la pentaérythrite ne change en rien l'action de l'acide arsénieux sur la mannite, la différence en plus de  $2'$ , constatée une fois, se trouvant

être dans les limites des erreurs d'observations polarimétriques.

## § 2. — Action de l'acide arsénieux sur la quercite.

La quercite  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CHOH} - \text{CHOH} \\ \text{CHOH} - \text{CHOH} \end{matrix} \text{CHOH}$  est active.

La solution :

Quercite  $\approx 0 \text{ gr.}, 328$

$\text{H}_2\text{O}$  q. s. p.  $50 \text{ cm}^3$

a donné  $\alpha = 0^\circ 48'$  d'où  $\alpha_D = 24^\circ 23'$ .

La solution :

Quercite..... =  $0 \text{ gr.}, 328$

Solution A (page 13) =  $30 \text{ cm}^3$  (renf.  $5 \text{ gr.}, 94 \text{ As}_2\text{O}_3$ )

$\text{H}_2\text{O}$  q. s. p.  $50 \text{ cm}^3$

a donné  $\alpha = +1^\circ 18'$  d'où  $\alpha_D = +39^\circ 38'$ .

L'acide arsénieux exalte donc d'une façon notable le pouvoir rotatoire de la quercite.

La solution :

Quercite... .. =  $0 \text{ gr.}, 328$

Mannite..... =  $0 \text{ gr.}, 455$

Solution A (page 13) =  $30 \text{ cm}^3$  (renf.  $5 \text{ gr.}, 94 \text{ As}_2\text{O}_3$ )

$\text{H}_2\text{O}$  q. s. p.  $50 \text{ cm}^3$

a donné  $\alpha = +3^\circ 25'$ , chiffre sensiblement égal à la somme  $2^\circ 8' + 1^\circ 18' = +3^\circ 26'$  des déviations produites séparément sous un même volume de solution et un même poids d'acide arsénieux par  $0 \text{ gr.}, 455$  mannite qui donnent  $\alpha = +2^\circ 8'$  et par  $0 \text{ gr.}, 328$  quercite qui donnent  $\alpha = +1^\circ 18'$ .

### § 3. — Action de l'acide arsénieux sur l'inosite (CHOH)<sup>6</sup>.

Nous avons étudié successivement l'inosite inactive, l'inosite droite, l'inosite gauche ; le tableau suivant résume nos observations.

TABLEAU I.

Volume de la solution = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>exprimé<br>en poids | Volume<br>de la<br>solution A<br>(page 13) | POIDS<br>de<br>l'inosite<br>inactive | POIDS<br>de<br>l'inosite<br>droite | POIDS<br>de<br>l'inosite<br>gauche | POIDS<br>de la<br>mannite | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------|------------|
| grammes                                               |                                            | grammes                              | grammes                            | grammes                            | grammes                   |          |            |
| 0                                                     | 0                                          | 0,180                                | »                                  | »                                  | 0                         | 0        |            |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | 0,180                                | »                                  | »                                  | 0                         | 0        |            |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | »                                    | »                                  | »                                  | 0,455                     | + 2°8    |            |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | 0,180                                | »                                  | »                                  | 0,455                     | + 2°8    |            |
| 0                                                     | 0                                          | »                                    | ?                                  | »                                  | 0                         | ?        | + 67°6 (1) |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | »                                    | 0,100                              | »                                  | 0                         | + 0°52'  | + 86°40    |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | »                                    | 0,100                              | »                                  | 0,455                     | + 3°2'   |            |
| 0                                                     | 0                                          | »                                    | »                                  | ?                                  | 0                         | ?        | — 65° (1)  |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | »                                    | »                                  | 0,100                              | 0                         | — 0°48   | — 80°      |
| 5,940                                                 | 30 cm <sup>3</sup>                         | »                                    | »                                  | 0,100                              | 0,455                     | + 1°22   |            |

D'après ce tableau, nous voyons :

1° Que l'acide arsénieux est sans action sur l'inosite inactive ;

2° Que l'acide arsénieux exalte, d'une façon notable, le pouvoir rotatoire des inosites droite et gauche ;

3° Que dans un mélange d'inosite inactive, de mannite et d'acide arsénieux, l'action de l'inosite est nulle ;

(1) En raison de la très petite quantité d'inosites droite et gauche dont nous disposions, nous n'avons pu établir nous-même le pouvoir rotatoire de ces deux inosites. Les chiffres + 67°6 et — 65° que nous donnons, ont été empruntés au traité de Chimie BERTHELOT et JUNG-FLEISCH, édition 1904.

4° Que dans un mélange d'inosite active et de mannite, l'action exercée par l'acide arsénieux est égale, à 2' près, à la somme des actions séparées de l'acide arsénieux sur l'inosite et sur la mannite.

Les fonctions alcool de la pentaérythrite, de la quercite et de l'inosite ne modifient donc pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite. A quoi sont dues les modifications produites par l'alcool et la glycérine ? Nous n'avons pu résoudre le problème.

---

## CHAPITRE IV.

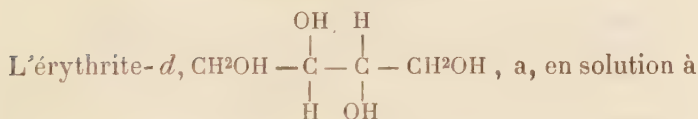
---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des polyols à chaîne ouverte.

(*Erythrite, arabite, sorbite, volémité, perséite*).

---

#### § 1. — Action de l'acide arsénieux sur l'érythrite-*d*.



10 %, un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = -4^\circ 40'$  (1).

Les solutions :

Erythrite-*d*..... = 0 gr.,105

Solution A (*page 13*) = 20 cm<sup>3</sup> (*renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sub>3</sub>*)

H<sub>2</sub>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Erythrite-*d*..... = 0 gr.,0995

Solution A (*page 13*) = 20 cm<sup>3</sup> (*renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sub>3</sub>*)

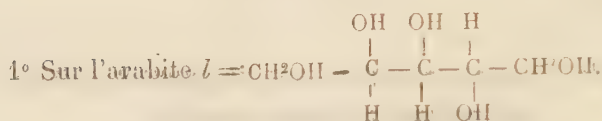
H<sub>2</sub>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné : la première  $\alpha = -0^\circ 32'$  d'où  $\alpha_D = -50^\circ 45'$ , et  
la seconde  $\alpha = -0^\circ 30'$  d'où  $\alpha_D = -50^\circ 14'$ , ce qui donne  
un pouvoir rotatoire moyen  $\alpha_D = 50^\circ 29'$ .

(1) *Bull. Soc. chim.*, série 3, t. 23, p. 681, 1900.

L'acide arsénieux exalte donc beaucoup le pouvoir rotatoire de l'érythrite-*d*.

§ 2. — Action de l'acide arsénieux sur les arabites *l* et *d*.



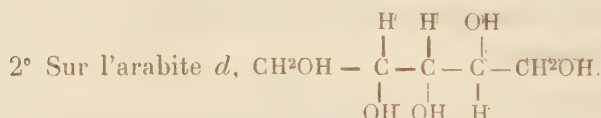
La solution :

Arabite-*l* = 0 gr.,2555  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

nous a montré que l'arabite *l* était sensiblement inactive ; au contraire, la solution

Arabite-*l*..... = 0 gr.,200  
Solution A (page 13) = 20 cm<sup>3</sup> (renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = -1^{\circ}2$  d'où  $\alpha_D = -51^{\circ}40$ .

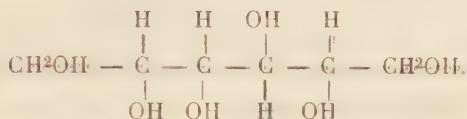


De même que l'arabite *l*, l'arabite *d* pure est sensiblement inactive. En présence de l'acide arsénieux, elle devient au contraire très active et la solution

Arabite-*d*..... = 0 gr.,100  
Solution A (page 13) = 20 cm<sup>3</sup> (renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = +0^{\circ}31'$  d'où  $\alpha = +51^{\circ}40$ , c'est-à-dire un chiffre égal mais de signe contraire à celui donné par l'arabite *l*.

§ 3. — Action de l'acide arsénieux sur la sorbite *d*.



Nos premières observations ont porté sur une sorbite qui, il est vrai, ne réduisait pas la liqueur de Fehling, mais avait son point de fusion à 89° au lieu de 55° indiqué par les auteurs et avait un pouvoir dextrogyre de +0°45' au lieu d'un pouvoir lévogyre de — 1°44' (1).

Ayant jugé suspects les résultats que nous avons obtenus, nous avons recommencé nos expériences sur une sorbite d'une autre provenance, bien cristallisée, ayant pour point de fusion 54°5 et donnant  $\alpha_D = -2^\circ$ . (Une solution à 4 0/0 nous a donné une déviation  $\alpha = -0^\circ24'$ ).

Les chiffres obtenus dans l'observation de cette sorbite pure et de la sorbite suspecte ont été trouvés différents, mais l'interprétation des résultats a été la même dans les deux cas.

Le tableau J résume l'action de différentes quantités d'acide arsénieux sur une même quantité de sorbite pure et le tableau K résume l'action d'un excès d'acide arsénieux sur différentes quantités de cette même sorbite.

Ce qui frappe tout d'abord à l'examen du tableau J, c'est que la sorbite a son pouvoir rotatoire beaucoup moins exalté par l'acide arsénieux que ne l'est celui de la mannite (5° au lieu de 47°8") et que ce pouvoir rotatoire acquiert son maximum avec une faible proportion d'acide arsénieux. Tandis que 1/4 molécule de mannite demande pour ce maximum 3 molécules d'acide arsénieux, 1/4 molécule de sorbite, sous une même dilution l'obtient avec une 1/2 molécule.

(1) *Traité de Chimie organique* Berthelot et Jungfleisch, édit., 1904.

TABLEAU J.

Sorbite = 0 gr.,455 =  $\frac{1}{4}$  molécule.

Volume de la solution sorbito-arsenicale = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |           | Volume<br>de la<br>solution A<br>(p. 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ | Exaltation<br>de $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|----------|------------|-----------------------------|
| molécules                                 | poids     |                                          |          |            |                             |
| 0                                         | 0         | 0                                        | — 0°6'   | — 2°5'(1)  |                             |
| 1/10                                      | 0 gr.,198 | 1 cm <sup>3</sup>                        | + 0°5'   | + 1°49'    | 3°54'                       |
| 1/2                                       | 0 gr.,990 | 5 cm <sup>3</sup>                        | + 0°8'   | + 2°55'    | 5°                          |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                       | + 0°8'   | + 2°55'    | 5°                          |
| 2                                         | 3 gr.,960 | 20 cm <sup>3</sup>                       | + 0°8'   | + 2°55'    | 5°                          |
| 4                                         | 7 gr.,920 | 40 cm <sup>3</sup>                       | + 0°8'   | + 2°55'    | 5°                          |

TABLEAU K.

Acide arsénieux = 5 gr.,940 = 30 cm<sup>3</sup> Solution A (page 13).

Volume de la solution sorbito-arsenicale = 50 cm<sup>3</sup>.

| Sorbite   | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-----------|----------|------------|
| 0 gr.,100 | 0°       | 0°         |
| 0 gr.,200 | + 0°2'   | + 1°40'    |
| 0 gr.,400 | + 0°7'   | + 2°55'    |
| 0 gr.,800 | + 0°13'  | + 2°19'    |

Si nous examinons ensuite le tableau K, nous voyons que les déviations polarimétriques de différentes solutions de sorbite ne sont pas proportionnelles aux quantités de sorbite dissoute. Le pouvoir rotatoire varie avec la dilu-

(1) Avec une solution à  $\frac{4}{10}$  nous avons trouvé  $\alpha_D = 2^\circ$ ; avec la solution à 0 gr.,455 pour 50, la déviation — 6' donne  $\alpha_D = 2^\circ 11'$ ; la moyenne est 2°5.

tion et la différence entre les déviations produites par deux quantités nettement différentes telles que 0 gr.,40 et 0 gr.,80 est si faible (6') qu'un dosage de la sorbite par les procédés optiques est impossible.

§ 4. — **Action de l'acide arsénieux sur la volémite** ( $\text{CH}^2\text{OH} - (\text{CHOH})^3 - \text{CH}^2\text{OH}$ ).

La volémite est un alcool heptatomique découvert par BOURQUELOT dans le *Lactarius volemus* (Fries) (1), retrouvé par MM. BOUGAULT et ALLARD dans la racine de différentes sortes de *Primula*. La volémite qui nous a servi nous a été procurée en partie par M. BOUGAULT, l'autre partie ayant été extraite par nous-même des racines de *Primula officinalis* (Jacquin). Nous avons suivi le procédé indiqué par M. BOUGAULT (2) et nous avons obtenu des cristaux mamelonnés en fines aiguilles d'une extrême légèreté, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à 85° bouillant, insolubles dans l'éther.

Leur point de fusion a été trouvé égal à 154° (M. BOURQUELOT avait trouvé 140-142° et M. BOUGAULT 154-155°. M. BOUGAULT explique cette différence par le fait que la volémite retirée du *lactarius volemus*, renferme un peu de mannite).

Une solution de 1 gr.,060 volémite dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau nous a donné une déviation de + 0°18', soit un pouvoir rotatoire de + 2°83, chiffre très voisin de + 2°65 trouvé par M. BOUGAULT.

L'acide arsénieux exalte grandement le pouvoir rotatoire de la volémite. Le tableau L indique l'action de différentes quantités d'acide arsénieux sur une même quantité de volémite et le tableau M l'action d'un excès d'acide arsénieux sur des quantités variables de volémite.

(1) *Journal Pharmacie et Chimie*, 5<sup>e</sup> série, t. 2, pages 385 et 390 (1895).

(2) *Journal Pharmacie et Chimie*, 6<sup>e</sup> série, t. 16, page 528 (1902).

TABLEAU L.

Volémité = 0 gr.,424 = 2/10 molécule.

Volume de la solution volémito-arsénical = 50 cm<sup>3</sup>.

| As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> exprimé en |           | Volume<br>de la<br>solution A<br>(page 13) | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------|----------|------------|
| molécules                                 | poids     |                                            |          |            |
| 1/10                                      | 0 gr.,198 | 1 cm <sup>3</sup>                          | + 0°44'  | + 17°17'   |
| 2/10                                      | 0 gr.,396 | 2 cm <sup>3</sup>                          | + 0°54'  | + 21°13'   |
| 3/10                                      | 0 gr.,594 | 3 cm <sup>3</sup>                          | + 1°15'  | + 29°28'   |
| 4/10                                      | 0 gr.,792 | 4 cm <sup>3</sup>                          | + 1°28'  | + 34°35'   |
| 5/10                                      | 0 gr.,990 | 5 cm <sup>3</sup>                          | + 1°36'  | + 37°44'   |
| 6/10                                      | 1 gr.,188 | 6 cm <sup>3</sup>                          | + 1°39'  | + 38°54'   |
| 8/10                                      | 1 gr.,584 | 8 cm <sup>3</sup>                          | + 1°44'  | + 40°52'   |
| 1                                         | 1 gr.,980 | 10 cm <sup>3</sup>                         | + 1°48'  | + 42°27'   |
| 12/10                                     | 2 gr.,376 | 12 cm <sup>3</sup>                         | + 1°51'  | + 43°37'   |
| 16/10                                     | 3 gr.,168 | 16 cm <sup>3</sup>                         | + 1°52'  | + 44°01'   |
| 2                                         | 3 gr.,960 | 20 cm <sup>3</sup>                         | + 1°52'  | + 44°01'   |
| 3                                         | 5 gr.,940 | 30 cm <sup>3</sup>                         | + 1°52'  | + 44°01'   |

TABLEAU M.

Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>).

Volume de la solution volémito-arsénicale = 50 cm<sup>3</sup>.

| Volémité  | $\alpha$ | $\alpha_D$ |
|-----------|----------|------------|
| 0 gr.,050 | + 0°18'  | + 60°      |
| 0 gr.,100 | + 0°30'  | + 50°      |
| 0 gr.,200 | + 0°55'  | + 45°49'   |
| 0 gr.,400 | + 1°47'  | + 44°34'   |

De l'examen de ces tableaux, il résulte :

1° Que l'action de l'acide arsénieux sur la volémité est très sensible pour une faible quantité d'acide arsénieux.

2° Que le pouvoir rotatoire, considérablement augmenté par l'acide arsénieux atteint son maximum quand 8 molécules d'acide arsénieux agissent sur une molécule de volémité.

3° Que, en présence d'un grand excès d'acide arsénieux les déviations polarimétriques constatées à une même température sur différentes solutions, ne sont pas proportionnelles aux quantités de volémité dissoute.

Le pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la dilution et dans le même sens. C'est le même phénomène que nous avons constaté dans la sorbite. Nous en concluons que la volémité et la sorbite ne sont pas dosables par les procédés optiques.

### § 5. — Action de l'acide arsénieux sur la perséite.

La perséite,  $\text{CH}^2\text{OH} - (\text{CHOH})^5 - \text{CH}^2\text{OH}$ , est sans action apparente sur la lumière polarisée, mais l'acide arsénieux lui donne un pouvoir rotatoire dextrogyre marqué.

La solution :

Perséite..... = 0 gr.,0995

Solution A (page 13) = 20 cm<sup>3</sup> renf. 3 gr.,960  $\text{As}^2\text{O}^3$

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 0^{\circ}7$ , d'où  $\alpha_D = + 11^{\circ}43$ .

Ce qui est à remarquer, c'est que la perséite, qui a la même formule brute que la volémité, qui est, comme elle, 2 fois alcool primaire, 5 fois alcool secondaire, a son pouvoir rotatoire exalté par l'acide arsénieux beaucoup moins que celui de la volémité. Le même phénomène s'était présenté quand nous avons étudié la sorbite et nous avons constaté que la sorbite qui a la même formule

brute que la mannite, qui a les mêmes fonctions alcool, acquiert sous l'influence de l'acide arsénieux un pouvoir rotatoire beaucoup moindre. Ce qui nous a paru curieux, c'est que si la volémité a un pouvoir rotatoire naturel plus grand que celui de la perséite, la mannite a un pouvoir rotatoire naturel plus petit que celui de la sorbite.

# §6.— **Action de l'acide arsénieux sur la mannite en présence de différents polyols.**

La solution :

Mannite..... = 0 gr.,455  
 Arabite-*d* ..... = 0 gr.,100  
 Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 2^{\circ}39'$ .

La solution :

Mannite..... = 0 gr.,455  
 Sorbite..... = 0 gr.,400  
 Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 2^{\circ}15'$ .

La solution :

Mannite..... = 0 gr.,455  
 Volémité..... = 0 gr.,100  
 Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 2^{\circ}38'$ .

La solution :

Mannite..... = 0 gr.,455  
 Perséite..... = 0 gr.,0995  
 Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 2^{\circ}15'$ .

Or, si nous nous rappelons que sous l'influence de l'acide arsénieux et sous un volume de 50 cm<sup>3</sup> :

|             |                   |                                  |                      |
|-------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|
| 0 gr., 455  | Mannite           | donnent $\alpha = + 2^{\circ}8'$ | (Tableau B, page 15) |
| 0 gr., 100  | Arabite- <i>d</i> | — $\alpha = + 0^{\circ}31'$      | (§ 2, page 30)       |
| 0 gr., 400  | Sorbite- <i>d</i> | — $\alpha = + 0^{\circ}7'$       | (Tableau K, p. 32)   |
| 0 gr., 100  | Volémité          | — $\alpha = + 0^{\circ}30'$      | (Tableau M, page 34) |
| 0 gr., 0995 | Perséite          | — $\alpha = + 0^{\circ}7'$       | (§ 5, page 35)       |

nous constatons les égalités suivantes :

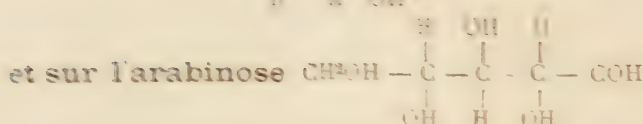
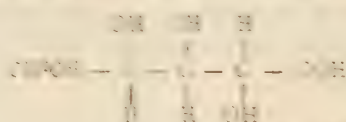
|                                             |                                 |
|---------------------------------------------|---------------------------------|
| $2^{\circ}39' = 2^{\circ}8' + 0^{\circ}31'$ | pour le mélange mannite-arabite |
| $2^{\circ}15' = 2^{\circ}8' + 0^{\circ}7'$  | — mannite-sorbite               |
| $2^{\circ}38' = 2^{\circ}8' + 0^{\circ}30'$ | — mannite-volémité              |
| $2^{\circ}15' = 2^{\circ}8' + 0^{\circ}7'$  | — mannite-perséite              |

nous voyons donc que si l'acide arsénieux est mis en présence d'un mélange de polyols, il exerce son action comme si chaque polyol se trouvait seul par suite, le dosage de la mannite dans un tel mélange est impossible par les procédés optiques.

## CHAPITRE V.

### Action de l'acide arsenieux sur le pouvoir rotatoire des pentoses et des aldohexoses.

#### 1. — Action de l'acide arsenieux sur le xylose.



Ces deux pentoses ont été retirés, la première de la paille de blé, la deuxième de la gomme arabique, par notre jeune confrère M. POIRROT, qui a bien voulu nous en procurer un échantillon de chaque espèce; nous l'en remercions vivement.

Les solutions :

Xylose = 0 gr., 100

H<sub>2</sub>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Xylose..... = 0 gr., 100

Solution A (page 13) = 20 cm<sup>3</sup> (renf. 3 gr., 960 As<sup>2</sup>O<sub>3</sub>)

200 cc. s. p. 100 cm<sup>3</sup>

ont donné, l'une et l'autre,  $\alpha = -0^{\circ} 10'$  d'où  $\alpha_D = +16^{\circ} 40'$ .

Les solutions :

Arabinose = 0 gr.,100

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Arabinose..... = 0 gr.,100

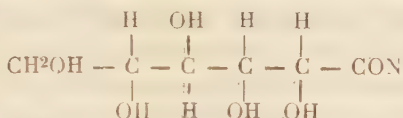
Solution A (page 13). = 20 cm<sup>3</sup> (renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre, après 18 heures (1)  $\alpha = +0^{\circ}58$   
d'où  $\alpha_D = +96^{\circ}40$ .

Nous voyons que l'acide arsénieux est sans action sur le pouvoir rotatoire du xylose et de l'arabinose.

## § 2 — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du glucose *d*.



Nos expériences ont porté sur un glucose-*d* pur anhydre dont nous avons déterminé le point de fusion = 145°.

Pour avoir un pouvoir rotatoire constant, nous avons dissous dans l'eau maintenue bouillante quelques instants et nous avons laissé refroidir la solution.

L'acide arsénieux est sans action sur le pouvoir rotatoire du glucose.

Les solutions :

Glucose-*d* = 0 gr.,500

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Glucose-*d*..... = 0 gr.,500

Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

(1) L'arabinose ayant un pouvoir multirotatoire très marqué, les résultats varient suivant que la solution est examinée sitôt faite ou quelques heures après sa préparation.

ont donné l'une et l'autre la même déviation  $\alpha = + 2^{\circ}36'$  d'où  $\alpha_D = + 52^{\circ}$ , chiffre très voisin du chiffre  $52^{\circ}6'$  admis généralement comme pouvoir rotatoire du glucose.

La présence du glucose ne modifie en rien l'action de l'acide arsénieux sur la mannite ; la solution :

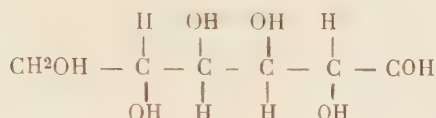
|                           |   |                                                                       |
|---------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| Glucose.....              | = | 0 gr. 500                                                             |
| Mannite.....              | = | 0 gr., 455                                                            |
| Solution A (page 13)      | = | 30 cm <sup>3</sup> (renf. 5 gr., 940 As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) |
| H <sup>2</sup> O q. s. p. |   | 50 cm <sup>3</sup>                                                    |

a donné  $\alpha = + 4^{\circ}45'$ .

La déviation due au glucose étant  $+ 2^{\circ}36'$ , celle due à mannite en présence de As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> étant  $+ 2^{\circ}8'$ , nous avons  $2^{\circ}36' + 2^{\circ}8' = 4^{\circ}44'$ , chiffre très voisin de  $4^{\circ}45'$  trouvé.

Ainsi le pouvoir rotatoire du glucose, que celui-ci soit pur ou mélangé à la mannite, n'est pas influencé par l'acide arsénieux. C'est là un point pour nous fort intéressant, car le glucose se trouve fréquemment dans la nature en même temps que la mannite et il aurait gêné son dosage si l'acide arsénieux avait eu sur lui la moindre action. Nous avons préparé une solution renfermant un poids fixe  $a$  de glucose, sous un volume  $V$  et nous avons déterminé la déviation donnée par la solution, soit  $\alpha$  cette déviation. Nous avons ensuite préparé plusieurs solutions renfermant la même quantité  $a$  de glucose, des quantités différentes  $p, p', p''$  de mannite et de l'acide arsénieux en quantité nécessaire, nous avons ajouté de l'eau pour avoir un volume  $V$  pour chaque solution et nous avons examiné chacune d'elles au polarimètre. Nous avons évidemment trouvé des déviations plus grandes que  $\alpha$ , soient  $\alpha', \alpha'', \alpha'''$  ces déviations. Si nous retranchons  $\alpha$  de  $\alpha'$ , de  $\alpha''$ , de  $\alpha'''$  nous avons des chiffres qui sont absolument proportionnels aux poids  $p, p', p''$  de mannite. Le dosage de la mannite est donc possible en présence du glucose.

### § 3. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du galactose



En vertu du pouvoir multirotatoire si marqué du galactose, nous avons fait nos observations sur des solutions préparées 48 heures à l'avance.

L'acide arsénieux est sans action sur le pouvoir rotatoire du galactose, mais en raison de la facile oxydabilité de ce sucre, la solution arsenicale A (*page 13*) ne doit être mise en sa présence qu'au moment même de l'observation et celle-ci doit se faire très rapidement, car, sous l'influence de l'alcalinité de la liqueur arsenicale, la solution de galactose prend très vite une coloration brune qui absorbe la lumière jaune et au bout d'une 1/2 heure, l'observation polarimétrique devient impossible.

Les solutions :

Galactose = 0 gr.,100  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Galactose.. . . . . = 0 gr.,100  
Solution A (*page 13*). = 30 cm<sup>3</sup> (*renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sub>3</sub>*)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

nous ont donné l'une et l'autre  $\alpha = +0^{\circ} 49'$  d'où  
 $\alpha_D = +81^{\circ} 40'$ .

La présence du galactose ne modifie en rien l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Galactose..... = 0 gr.,100

Mannite..... = 0 gr.,455

Solution A (*page 13*). = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 *As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>*)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = +2^{\circ} 58'$  ; la déviation due au galactose étant  $+0^{\circ} 49'$ , celle due à la mannite étant  $+2^{\circ} 8'$ , nous avons  $0^{\circ} 49' + 2^{\circ} 8' = +2^{\circ} 57'$ , chiffre suffisamment rapproché de  $+2^{\circ} 58'$ .

Nous avons répété sur le galactose les observations que nous avons faites sur le glucose (*page 40*) nous avons obtenu des résultats de même ordre. Le dosage de la mannite est donc possible en présence du galactose aussi bien que du glucose.

---

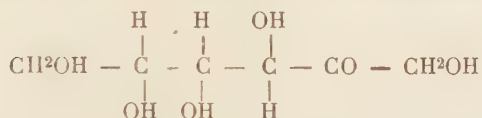
## CHAPITRE VI.

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des cétohexoses.

---

#### § 1. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du lévulose *d*



Comme sur les pentoses étudiés, sur le glucose et le galactose, l'acide arsénieux n'a pas d'action sur le pouvoir rotatoire du lévulose

Les solutions :

Lévulose = 0 gr.,200  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Lévulose..... = 0 gr.,200  
Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sub>3</sub>*)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = -1^{\circ} 48'$  d'où  $\alpha_0 = -90^{\circ}$ .

La présence du lévulose ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de la mannite.

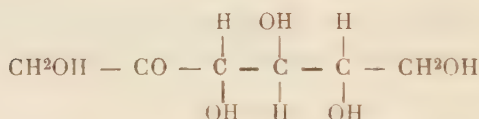
La solution :

Lévulose..... = 0 gr.,200  
 Mannite..... = 0 gr.,455  
 Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

nous a donné  $\alpha = + 0^{\circ} 20'$ .

La déviation due au lévulose étant  $- 1^{\circ} 48'$ , celle due à la mannite sous l'action de l'acide arsénieux étant  $+ 2^{\circ} 8'$ , nous voyons que  $- 1^{\circ} 48' + 2^{\circ} 8' = + 0^{\circ} 20'$ .

## § 2. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du sorbose



Le sorbose qui nous a servi nous a été donné par M. le Professeur BERTRAND, qui l'a préparé en oxydant de la sorbite-*d* sous l'influence d'un ferment spécial, la bactérie du sorbose (*bacterium xylinum*) (1).

Les solutions :

Sorbose = 0 gr.,200  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Sorbose..... = 0 gr.,200  
 Solution A (page 13). = 20 cm<sup>3</sup> (renf. 3 gr.,960 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = - 0^{\circ} 52'$  d'où  $\alpha_D = - 43^{\circ} 20'$ .

L'acide arsénieux est donc sans action sur le sorbose.

(1) *Bul. Soc. Chim.*, série 3, page 628, tome 15 (1896).

§ 3. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti.

L'action de l'acide arsénieux sur le glucose et sur le lévulose étant nulle, nous devons penser que nulle serait l'action de l'acide arsénieux sur le sucre interverti : c'est ce que nous avons constaté.

La présence du sucre interverti ne gêne en rien l'action de l'acide arsénieux sur la mannite, même si l'interversion a été faite en présence de la mannite.

Les solutions :

Sucre interverti = 0 gr.,250

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Sucre interverti, ... = 0 gr.,250

Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = - 30'$ .

Et la solution :

Sucre interverti, ... = 0 gr.,250

Mannite ..... = 0 gr.,455

Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 1^{\circ}38'$ .

La déviation due au sucre interverti étant  $\alpha = - 0^{\circ}30'$  celle due à la mannite étant  $2^{\circ}8'$ , nous avons bien  $- 0^{\circ}30' + 2^{\circ}8' = + 1^{\circ}38'$ .

---

## CHAPITRE VII.

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des saccharoses (bioses et tétroses).

---

#### § 1.— Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

Le sucre de canne que nous avons étudié était un sucre raffiné extra blanc, à cassure cristalline brillante, point de fusion =  $160^{\circ}$  ; il ne réduisait pas la liqueur de Fehling.

L'acide arsénieux est sans action sur le sucre de canne.

Les solutions :

Sucre de canne = 0 gr.,250

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Sucre de canne..... = 0 gr.,250

Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf.* 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné  $\alpha = + 1^{\circ}39'$ , d'où  $\alpha_p = + 66^{\circ}$ .

La présence du sucre de canne ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Sucre de canne..... = 0 gr.,250

Mannite..... = 0 gr.,455

Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 3^{\circ}48'$ .

La déviation due à la mannite étant  $+ 2^{\circ}8'$ , celle due au sucre de canne étant  $1^{\circ}39'$ , nous avons  $2^{\circ}8' + 1^{\circ}39' = + 3^{\circ}47'$ , chiffre suffisamment rapproché de  $+ 3^{\circ}48'$  trouvé.

## § 2. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du lactose C<sup>12</sup>H<sup>22</sup>O<sup>11</sup>, H<sup>2</sup>O.

Le lactose dont nous nous sommes servi avait un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = + 53^{\circ}19'$  et un point de fusion 205-207°. D'après BERTHELOT et JUNGFLEISCH (1), le pouvoir rotatoire est  $+ 52^{\circ}53'$  et le point de fusion 203°.

L'acide arsénieux est sans action sur le lactose. .

Les solutions :

Lactose = 0 gr.,200

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Lactose..... = 0 gr.,200

Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = + 1^{\circ}4'$ , d'où  $\alpha_D = + 53^{\circ}19'$ .

La présence du lactose ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Lactose ..... = 0 gr.,200

Mannite..... = 0 gr.,455

Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 3^{\circ}13'$ .

(1) *Traité de Chimie organique*, édition 1904.

La déviation due à la mannite étant  $+2^{\circ}8'$ , celle due au lactose étant  $+1^{\circ}4'$ , nous avons  $2^{\circ}8' + 1^{\circ}4' = +3^{\circ}12'$ , chiffre très comparable au chiffre trouvé  $+3^{\circ}13'$ .

### § 3. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du tréhalose $C^{12}H^{22}O^{11}, 2H^{11}O$ .

Le tréhalose mis à notre disposition avait un pouvoir rotatoire  $\alpha_p = +185^{\circ}$  et un point de fusion  $96-97^{\circ}$ . Il ne réduisait pas la liqueur de Fehling.

Le pouvoir rotatoire indiqué par BERTHELOT et JUNG-FLEISCH étant  $+197^{\circ}$  et le point de fusion étant  $100^{\circ}$ , il est probable que notre tréhalose avait absorbé une petite quantité d'eau.

L'acide arsénieux est sans action sur le tréhalose.

Les solutions :

Tréhalose = 0 gr., 100  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Tréhalose..... = 0 gr., 100  
Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr., 940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

nous ont donné l'une et l'autre  $\alpha = +1^{\circ}51'$  d'où  $\alpha_p = +185^{\circ}$ .

La présence du tréhalose ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Tréhalose..... = 0 gr., 100  
Mannite..... = 0 gr., 455  
Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr., 940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>2</sup>

nous a donné  $\alpha = +3^{\circ}59'$  chiffre égal à la somme des déviations données séparément par la mannite et le tréhalose,  $2^{\circ}8' + 1^{\circ}51' = 3^{\circ}59'$ .

§ 4. — **Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du maltose**  $C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$ .

Le pouvoir multirotatoire si marqué du maltose nous a obligé à multiplier nos observations. La solution récente nous a donné  $\alpha_p = 106^{\circ}3$  ; au bout de 18 heures, nous avons trouvé  $\alpha_p = 131^{\circ}$ , ce n'est qu'au bout de quatre jours que nous avons trouvé un pouvoir rotatoire constant  $\alpha_p = + 137^{\circ}20'$ . La formule indiquée dans le traité de Chimie organique de BERTHELOT et JUNGLEISCH (édition 1904) donne dans les conditions de température et de concentration où nous étions  $\alpha_p = + 138^{\circ}40'$ .

L'acide arsénieux est sans action sur le maltose.

Au bout de 4 jours, les solutions :

Maltose = 0 gr., 250

$H^2O$  q. s. p. 50  $cm^3$

et :

Maltose..... = 0 gr., 250

Solution A (*page 13*) = 30  $cm^3$  (*renf.* 5 gr., 940  $As^2O^3$ )

$H^2O$  q. s. p. 50  $cm^3$

nous ont donné l'une et l'autre  $\alpha = + 3^{\circ}26'$  d'où  $\alpha_p = + 137^{\circ}20'$ .

La présence du maltose ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Maltose..... = 0 gr., 250

Mannite..... = 0 gr., 455

Solution A (*page 13*) = 30  $cm^3$  (*renf.* 5 gr., 940  $As^2O^3$ )

$H^2O$  q. s. p. 50  $cm^3$

nous a donné  $\alpha = + 5^{\circ}34'$ , chiffre égal à la somme des déviations produites séparément par le maltose et la mannite ( $+ 2^{\circ}8 + 3^{\circ}26' = + 5^{\circ}34'$ ).

§5. — **Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire du stachyose**  $C^{24}H^{42}O^{21}, 4H^2O$ .

TANRET (1) a découvert dans la manne deux sucres qu'il a appelés mannéotétrose et manninotriose. Nous avons cherché à préparer le premier par le procédé TANRET ; nous n'avons pu obtenir le produit pur. Nous avons alors examiné l'action de l'acide arsénieux sur le stachyose retiré du *stachys tuberifera*, dont l'identification avec le mannéotétrose a été établie par TANRET (2).

L'acide arsénieux est sans action sur le pouvoir rotatoire du stachyose.

Les solutions :

Stachyose = 0 gr., 100

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Stachyose..... = 0 gr., 100

Solution A (page 13). = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr., 940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = +1^{\circ}19'$  d'où  $\alpha_b = +131^{\circ}40'$ .

La présence du stachyose ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

La solution :

Stachyose..... = 0 gr., 100

Mannite... .. = 0 gr., 455

Solution A (page 13). = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr., 940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = +3^{\circ}27'$ , chiffre égal à la somme  $2^{\circ}8' + 1^{\circ}19'$  des déviations produites séparément par la mannite et le stachyose.

(1) *C. R. Ac. Sciences*, t. 134, p. 1586, 1902.

(2) *Bull. Soc. chimique*, 24, p. 888, 1903.

---

## CHAPITRE VIII.

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des polysaccharides.

---

#### § 1. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des dextrines ( $C^6H^{10}O^5$ )<sub>n</sub>.

La dextrine qui nous a servi était un mélange de dextrines préparées par M. VILLIERS, par l'action du *Bacillus amylobacter* sur la fécule de pommes de terre (1). Son pouvoir rotatoire était  $\alpha_D = +166^\circ$ .

Les solutions :

Dextrine = 0 gr.,250

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Dextrine..... = 0 gr.,250

Solution A (page 13). = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné l'une et l'autre  $\alpha = +4^\circ 10'$  d'où  $\alpha_D = +166^\circ$ .

L'acide arsénieux n'a donc pas d'action sur les dextrines.

La présence de la dextrine ne modifie pas l'action de l'acide arsénieux sur la mannite.

(1) *Bull. Soc. chimique*, série 3, t. 5, p. 470, 1891.

La solution :

|                           |   |                                                                      |
|---------------------------|---|----------------------------------------------------------------------|
| Dextrine.....             | = | 0 gr.,250                                                            |
| Mannite.....              | = | 0 gr.,455                                                            |
| Solution A (page 13).     | = | 30 cm <sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) |
| H <sup>2</sup> O q. s. p. |   | 50 cm <sup>3</sup>                                                   |

a donné  $\alpha = + 6^{\circ}18$ , chiffre égal à la somme des déviations exercées séparément par la dextrine et la mannite.

## § 2. — Action de l'acide arsénieux sur la cellulosine.

En préparant la dextrine par l'action du *Bacillus amylobacter* sur la fécule de pomme de terre, M. VILLIERS a obtenu un hydrate de carbone qu'il a appelé « cellulosine » et dont il a établi la formule C<sup>12</sup>H<sup>20</sup>O<sup>10</sup>3H<sup>2</sup>O. M. VILLIERS ayant bien voulu nous donner un échantillon de ce produit, nous l'avons examiné au polarimètre. Nous avons trouvé comme pouvoir rotatoire  $\alpha_D = + 136^{\circ}40'$ . Ce chiffre, calculé sur la cellulosine anhydre devient  $+ 159^{\circ}25'$ .

L'acide arsénieux ne modifie pas ce pouvoir rotatoire et les deux solutions

|                           |   |                    |
|---------------------------|---|--------------------|
| Cellulosine               | = | 0 gr.,100          |
| H <sup>2</sup> O q. s. p. |   | 50 cm <sup>3</sup> |

et :

|                           |   |                                                                      |
|---------------------------|---|----------------------------------------------------------------------|
| Cellulosine.....          | = | 0 gr.,100                                                            |
| Solution A (page 13)      | = | 30 cm <sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) |
| H <sup>2</sup> O q. s. p. |   | 50 cm <sup>3</sup>                                                   |

nous ont donné également  $+ 1^{\circ} 22'$ .

D'après ces observations un peu monotones, faites sur les cétozes, les saccharoses et les dextrines, nous constatons que l'acide arsénieux se comporte avec ces corps absolument comme les pentoses et les aldoses, c'est-à-dire qu'il n'a aucune action sur leur pouvoir rotatoire. Il est

donc facile de doser la mannite en leur présence, la déviation produite par ces corps restant fixe et la déviation due à la mannite étant proportionnelle à la quantité de mannite entrant dans la solution.

---

## CHAPITRE IX.

---

### Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire des acides-alcools

---

§ 1. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique droit.

L'acide tartrique droit,  $\text{COOH} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{COOH}$  réagit

sur l'arsénite et le carbonate de potasse entrant dans la composition de notre solution arsenicale A (*page 13*) ; il se produit un fort dégagement d'acide carbonique, et, au bout de fort peu de temps, il se forme un dépôt cristallin qui encrasse le tube et les disques du polarimètre et rend les observations impossibles. .

Pour examiner l'action de l'acide arsénieux sur l'acide tartrique, nous avons fait deux séries d'observations :

1° Action de l'acide arsénieux pur sur l'acide tartrique pur.

La solution :

Acide tartrique pur anhydre = 0 gr.,400  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 0^{\circ} 37'$  et  $\alpha_D = + 15^{\circ} 24'$ .

La solution :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400

Acide arsénieux pur... = 0 gr.,500

H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 0^{\circ} 48'$  et  $\alpha_D = + 20^{\circ}$ .

2° Action de la solution alcaline d'acide arsénieux sur l'acide tartrique neutralisé par NaOH.

La solution :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400 } = 0 gr.,6133 tartrate neu-  
NaOH q. s. p. neutraliser } tre de sodium  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = + 1^{\circ} 40'$  d'où  $\alpha_D$  (en fonction du tartrate) = 27°10'.

La solution :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400 } = 0 gr.,6133 tartrate neu-  
NaOH q. s. p. neutraliser } tre de sodium  
Carbonate neutre de sodium = 3 gr.  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné également  $\alpha = + 1^{\circ} 40'$ .

La solution :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400 } = 0 gr.,6133 tartrate neu-  
NaOH q. s. p. neutraliser } tre de sodium  
Solution A (page 13) = 2 cm<sup>3</sup> 52 (renf. 0 gr.,500 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> pur)

a donné  $\alpha = + 1^{\circ} 30'$  d'où  $\alpha_D$  (en fonction du tartrate) = + 24°27'.

Les solutions :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400 } = 0 gr.,6133 tartrate neu-  
NaOH q. s. p. neutraliser } tre de sodium  
Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Acide tartrique anhydre = 0 gr.,400 } = 0 gr.,6133 tartrate neu-  
 NaOH q. s. p. neutraliser } tre de sodium  
 Solution A (page 13) = 30 cm<sup>3</sup> (renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)  
 Carbonate neutre de sodium = 5 gr.,450  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné également  $\alpha = + 1^{\circ} 19'$  d'où  $\alpha_D$  (en fonction du tartrate) =  $21^{\circ} 28$ .

Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique est donc exalté par les alcalis jusqu'à formation d'un sel neutre et l'addition d'une nouvelle quantité d'alcali n'augmente plus le pouvoir rotatoire.

L'acide arsénieux pur augmente le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique pur; mais l'acide arsénieux en solution alcaline, quelle que soit l'alcalinité de cette solution, diminue le pouvoir rotatoire du tartrate neutre, et cette diminution, qui est notable, augmente avec la quantité d'acide arsénieux.

## § 2 — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir rotatoire de l'acide malique gauche.

Cette action a beaucoup d'analogie avec l'action de l'acide tartrique.

La solution :

Acide malique pur = 0 gr.,400  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = - 7'$  d'où  $\alpha_D = - 2^{\circ} 54'$ .

La solution :

Acide malique pur = 0 gr.,400  
 Acide arsénieux pur = 0 gr.,500  
 H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné  $\alpha = - 11'$  d'où  $\alpha_D = - 4^{\circ} 35'$ .

La solution :

Acide malique..... = 0 gr.,400 { = 0 gr.,531 malate neutre  
NaOH q. s. p. neutraliser { de sodium anhydre  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

a donné :

$\alpha = -0^{\circ} 34'$  et  $\alpha_D$  (en fonction du malate) =  $-10^{\circ} 40'$ .

Les solutions :

Acide malique..... = 0 gr.,400 { = 0 gr.,531 malate neutre  
NaOH q. s. p. neutraliser { de sodium anhydre  
Solution A (*page 13*) = 2 cm<sup>3</sup> 52 (*renf. 0 gr.,500 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>*)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

et :

Acide malique..... = 0 gr.,400 { = 0 gr.,531 malate neutre  
NaOH q. s. p. neutraliser { de sodium anhydre  
Solution A (*page 13*) = 30 cm<sup>3</sup> (*renf. 5 gr.,940 As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>*)  
H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>

ont donné :

la première  $\alpha = -0^{\circ} 28'$  d'où  $\alpha_D =$  (pour malate anhydre) =  $-8^{\circ} 47'$

la seconde.  $\alpha = -0^{\circ} 24'$  d'où  $\alpha_D =$  (pour malate anhydre) =  $-7^{\circ} 32'$

En présence des résultats donnés par l'action de AsO<sup>3</sup> sur les acides malique et tartrique, nous avons conclu qu'il fallait les éliminer pour procéder au dosage optique de la mannite. Cette élimination se fait facilement par le sous-acétate de plomb qui forme des malates et des tartrates insolubles. On se débarrasse de l'excès de plomb par H<sup>2</sup>S et on chasse H<sup>2</sup>S par ébullition. Nous nous sommes assuré que la mannite n'était pas altérée par ces différentes manipulations.

## CHAPITRE X.

---

### Dosage de la mannite dans un végétal ou produit végétal.

---

Connaissant l'action de l'acide arsénieux sur tous les principaux corps actifs qui peuvent se rencontrer dans les végétaux ou leurs produits, nous voyons que seule la présence des polyols est un obstacle au dosage de la mannite par les procédés polarimétriques. Il est permis d'ajouter que la coexistence de ces polyols et de la mannite n'a pas été souvent signalée.

Si la mannite se trouve en présence de corps actifs, insensibles à l'action de l'acide arsénieux, dans une solution que nous appellerons M, voici comment il faudra opérer pour faire le dosage : Mettre, dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, 20 cm<sup>3</sup> de la solution M et compléter au trait avec q. s. d'eau distillée. Agiter, filtrer, examiner au polarimètre le filtrat qui devra être très limpide, noter la déviation, soit  $\alpha$  cette déviation.

Mettre, dans un autre ballon de 50 cm<sup>3</sup>, 20 cm<sup>3</sup> de la solution M, ajouter 30 cm<sup>3</sup> (1) de la solution arsenicale A (pag. 13), filtrer avec soin, examiner le filtrat au polarimètre, on trouve une déviation  $\alpha' > \alpha$ . La différence  $\alpha' - \alpha = \alpha$

(1) Si l'on a une solution de mannite qui renferme très peu de mannite, on peut augmenter le volume de la solution M et diminuer le volume de la solution arsenicale A.

donne la déviation due à la mannite sous l'influence de l'acide arsénieux.

Appliquer la formule  $\alpha_p = \frac{\alpha V}{l\rho}$  dans laquelle  $\alpha_p = 46^{\circ}53'$ ,  $V=50$ ,  $l=2$  ou  $5$  suivant la longueur du tube employé et  $\alpha = \alpha' - a$ . Il est facile de calculer  $p$  qui représente le poids de mannite entrant dans  $20 \text{ cm}^3$  de la solution M.

Si le rapport du poids de l'acide arsénieux employé au poids de mannite trouvé est inférieur à  $17,5$ , diluer convenablement la solution M et recommencer le dosage, comme il vient d'être dit, en tenant compte de la dilution dans les nouveaux calculs.

S'il y a de la glycérine dans la solution M, se rapporter à ce que nous avons dit page 23.

S'il y a de l'alcool éthylique, de l'acide tartrique ou de l'acide malique, éliminer ces corps, le premier par distillation (*pag.* 23), les deux autres par l'acétate de plomb (*pag.* 57).

Opérer à une température comprise entre  $16$  et  $21^{\circ}$ .

---

## CHAPITRE XI.

---

### Applications.

---

La mannite se rencontre fréquemment dans le règne végétal. On en trouve dans les Graminées (*triticum*) dans les Oléacées (genre *olea*), dans les Synanthérées (genre *lactuca*), dans les Acérinées (genre *acer*), dans les Ombellifères (genre *apium*), dans quelques algues et dans une grande quantité de champignons.

Elle se produit aussi dans le vin sous l'influence du ferment mannitique.

Pour appliquer notre procédé de dosage nous n'avions donc que l'embarras du choix.

Nous avons dosé la mannite :

- 1° Dans la manne.
- 2° Dans un vin mannité.
- 3° Dans un champignon.

#### § 1. — Dosage de la mannite dans une manne.

La manne, produit de sécrétion du *Fraxinus ornus* Lin. (oléacées), renferme de la mannite, du glucose, du mannéotétrose (stachyose) et du manninotriose.

BUIGNET y avait trouvé du saccharose et de la dextrine. FLUCKIGER a prétendu que ces 2 corps ne s'y trouvent pas.

Aucun auteur n'a signalé la présence d'un polyol autre que la mannite. Le dosage de celle-ci y est donc facile et doit donner des résultats exacts.

Nous avons fait dissoudre un gramme de manne dans eau q. s. pour 50 cm<sup>3</sup> et nous avons filtré sur talc. Nous avons pris 20 cm<sup>3</sup> de ce filtrat très limpide et après avoir ajouté H<sup>2</sup>O q. s. p. 50 cm<sup>3</sup> nous avons examiné au polarimètre et nous avons trouvé  $\alpha = + 1^{\circ}38'$ . Nous avons pris vingt autres centimètres cubes du même filtrat et nous avons ajouté 30 cm<sup>3</sup> de la solution arsenicale A (*pag. 13*), nous avons examiné au polarimètre et nous avons trouvé  $\alpha' = + 2^{\circ}38'$ . La déviation  $\alpha' - \alpha = 2^{\circ}38' - 1^{\circ}38' = + 1^{\circ}$  nous donne la déviation produite par la mannite sous l'influence de l'acide arsénieux. D'après la formule  $\alpha_v = \frac{\alpha V}{l p}$  nous avons  $46^{\circ}53' = 46.883 = \frac{100 \times 50}{5p}$ , d'où  $p = \frac{100 \times 50}{5 \times 46.883} = 0 \text{ gr.}, 213$ . Cette quantité étant renfermée dans 20 cm<sup>3</sup>, 50 cm<sup>3</sup> correspondant à 1 gr. mannite en renferme  $\frac{0 \text{ gr.}, 213 \times 50}{20} = 0 \text{ gr.}, 5325$ . La manne que nous avons examinée renferme donc 53 gr., 25 <sup>0</sup>/<sub>10</sub> de mannite.

## § 2. — Dosage de la mannite dans un vin mannité.

Depuis que MM. GAYON et DUBOURG ont démontré que le ferment mannitique avait besoin pour se développer d'une température supérieure à 30° et que M. CARLES a prouvé que, même à 38°, on pouvait empêcher la fermentation mannitique en maintenant l'acidité dans le moût dans des proportions telles qu'elle corresponde à 10 gr. d'acide

tartrique (1), les vigneronns soignent la fermentation de leurs vins en conséquence et la mannite se trouve dans les vins d'Algérie et du Midi beaucoup moins fréquemment qu'autrefois. Cependant il s'en trouve encore et il nous a paru intéressant d'y doser la mannite par le procédé polarimétrique, moins long et plus exact que le procédé par cristallisation dans l'alcool à 85°.

Au lieu de chercher un vin mannité naturellement, nous avons préféré opérer sur un vin mannité artificiellement. Nous avons ainsi un moyen évident de contrôler nos résultats.

Nous avons pris 200 cm<sup>3</sup> d'un vin quelconque et nous y avons introduit un gramme mannite, soit 5 gr. par litre. Nous avons distillé ces 200 cm<sup>3</sup> jusqu'à réduction à 80 cm<sup>3</sup> pour débarrasser de l'alcool, nous avons ajouté 20 cm<sup>3</sup> s. acétate de plomb et nous avons complété à 200 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. Nous avons filtré 100 cm<sup>3</sup> et ajouté au filtrat 10 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de carbonate de soude pour enlever l'excès de plomb, nous avons filtré à nouveau, traité par le noir animal pour décolorer, filtré encore et obtenu ainsi une liqueur limpide telle que 110 cm<sup>3</sup> correspondent à 100 cm<sup>3</sup> vin et 30 cm<sup>3</sup> à 27 cm<sup>3</sup> 272. Nous avons pris 30 cm<sup>3</sup> de cette liqueur très limpide et après l'avoir additionnée de 20 cm<sup>3</sup> eau distillée pour avoir un volume total de 50 cm<sup>3</sup>, nous l'avons examinée au polarimètre et nous avons trouvé  $\alpha = + 0^{\circ}5'$ . Nous avons pris ensuite 30 autres cm<sup>3</sup> de la même liqueur, nous les avons additionnés de 20 cm<sup>3</sup> de la solution arsenicale A (page 13) et nous avons examiné le mélange limpide au polarimètre, nous avons trouvé  $\alpha' = + 0^{\circ}46'$ ; la déviation due à la mannite était donc de  $\alpha' - \alpha = 0^{\circ}46' - 0^{\circ}5' = 0^{\circ}41'$ . D'après la formule  $\alpha_v = \frac{\alpha V}{l p}$  dans laquelle  $\alpha_v = 46,883$ ,  $\alpha = 0^{\circ}41' = 0,6833$ ,  $V = 50$ ,  $l = 5$ , nous avons

(1) VILLIERS. — *Falsifications et altérations des substances alimentaires*, 2<sup>e</sup> édition.

$p = \frac{0,6833 \times 50}{5 \times 46,883} = 0 \text{ gr.},145$ . Cette quantité de mannite étant renfermée dans 27 cm<sup>3</sup> 272 vin, un litre en renferme 5 gr.,23 (nous aurions dû trouver 5 gr.).

D'autres dosages pratiqués sur des échantillons de diverses provenances et que nous avons mannités nous-même, nous ont donné par litre l'un 1 gr.,13 au lieu de 1 gr., un autre 7 gr.,25 au lieu de 7 gr., c'est-à-dire que chaque dosage nous a donné un chiffre un peu trop élevé. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas tenu compte du volume des précipités provoqués par le s.-acétate de plomb et le carbonate de sodium. Le volume de ces précipités est variable avec chaque vin; il eût été long de l'évaluer exactement. Nous avons jugé inutile de faire cette évaluation trouvant les résultats suffisamment approchés et certainement plus exacts que ceux obtenus par évaporation du vin et cristallisation de la mannite dissoute à chaud dans l'alcool à 85°.

Un dosage que nous avons fait a donné lieu à une remarque intéressante. Opérant, comme nous l'avons dit plus haut, nous avons trouvé  $\alpha = +0^{\circ}8'$  et  $\alpha' = +0^{\circ}28'$  et de la différence  $0^{\circ}28' - 0^{\circ}8' = +0^{\circ}20'$ , nous avons calculé que le vin renfermait 2 gr.,60 de mannite par litre et nous n'en avons mis que 2 gr. Ce résultat obtenu après plusieurs autres qui nous avaient donné satisfaction nous a surpris. Nous avons recommencé les mêmes expériences avec le même vin sans l'additionner de mannite et après avoir ajouté à 30 cm<sup>3</sup> de filtrat limpide 20 cm<sup>3</sup> de la solution arsenicale A, nous avons obtenu  $\alpha'' = 0^{\circ}12'$  au lieu de  $0^{\circ}8'$  que nous avons trouvé sans addition d'acide arsénieux, c'était donc que le vin était déjà mannité naturellement. La déviation due à cette mannite naturelle étant de  $0^{\circ}12' - 0^{\circ}8' = 0^{\circ}4'$ , d'après la formule  $\alpha_v = \frac{\alpha v}{l p}$ , nous avons

$$p = \frac{4' \times 50}{5 \times 46^{\circ}53} = \frac{0,0666 \times 50}{5 \times 46,883} = 0 \text{ gr.},0142. \text{ Cette quantité}$$

étant renfermée dans 27 cm<sup>3</sup> 272 de vin, dans un litre il y avait  $\frac{0 \text{ gr.}, 0142 \times 1000}{27,272} = 0 \text{ gr.}, 525$  Si nous retranchons ce chiffre de 2 gr., 60, il reste 2 gr., 60 — 0 gr., 525 = 2 gr., 075 au lieu de 2 gr. que nous aurions dû trouver.

### § 3. — Dosage de la mannite dans les champignons.

D'après MÜNTZ (1), on rencontre dans les champignons deux matières sucrées : la mannite et le tréhalose ; elles existeraient fréquemment ensemble dans la même espèce, certaines espèces renfermant l'une ou l'autre de ces substances. MISHERLICH, dans ses recherches sur l'ergot de seigle (2), y avait trouvé une fois de la mannite, une autre fois du tréhalose. M. BOURQUELOT (3) ayant fait sécher à l'air libre puis à l'étuve à 60° des échantillons de *Lactarius piperatus* (Scopoli) jeunes et en pleine végétation, les ayant épuisés à l'alcool à 80° bouillant, ayant distillé les vapeurs alcooliques et évaporé le liquide restant à consistance sirupeuse, y a trouvé de la mannite et aucune trace de tréhalose.

Ayant pris une autre partie des mêmes champignons et les ayant jetés dans l'eau bouillante quelques heures après leur récolte, les ayant épuisés, à plusieurs reprises, à l'eau bouillante, il y a trouvé du tréhalose en quantité notable, 40 gr. pour 7 kilog. Le même fait s'est produit sur le *boletus aurantiacus* qui après dessiccation a fourni 8 <sup>0</sup>/<sub>100</sub> de mannite alors que traité frais par l'eau bouillante, il a donné 7 <sup>0</sup>/<sub>100</sub> de tréhalose. D'autres expériences ayant confirmé les premières, M. BOURQUELOT en conclut que la disparition du tréhalose est liée à la végétation du cham-

(1) *Annales Phys. et Chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. VII, p. 56, 1876.

(2) *Journal de Ph. et Chim.*, t. 73, p. 65, 1858.

(3) *Journal de Ph. et Chim.*, t. XIX, p. 369, 1889.

pignon, la mannite n'apparaissant que dans les sujets desséchés ou tout au moins cueillis depuis un certain temps.

L'acide arsénieux n'ayant aucune action sur le tréhalose, nous avons pensé que le procédé de dosage polarimétrique de la mannite pouvait être appliqué au dosage de celle-ci dans les champignons et nous aurions voulu reprendre les observations de M. BOURQUELOT et étudier sur les mêmes espèces les variations des quantités de mannite, mais l'année dernière notre travail n'était pas au point et il était terminé avant que les champignons de cette année ne soient poussés. Nous avons, toutefois, voulu montrer qu'il était applicable et nous avons dosé la mannite dans le champignon de couche (*Psalliota campestris* L.) que M. BOURQUELOT lui-même, peu de temps avant sa mort, nous avait signalé comme renfermant une grande quantité de mannite.

Nous avons pris 150 gr. de champignons, les avons coupés en tranches minces et les avons traités par 500 cm<sup>3</sup> eau bouillante. Nous avons laissé digérer pendant 3 heures, nous avons filtré. Nous avons repris le résidu par 500 cm<sup>3</sup> eau bouillante et avons laissé digérer pendant une heure ; nous avons filtré, réuni les 2 filtrats et déféqué par le sous-acétate de plomb. Nous avons précipité le plomb par H<sub>2</sub>S et nous avons concentré au B. M. jusqu'à 100 cm<sup>3</sup>. La liqueur a été décolorée par le noir animal et filtrée pour avoir un produit limpide. Nous avons pris 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et ajouté 20 cm H<sub>2</sub>O, nous avons examiné au polarimètre et nous avons trouvé  $\alpha = -0^{\circ} 13'$ , ce qui indique la présence d'une substance active (cette substance active réduit très nettement la liqueur de Fehling). Nous avons repris 30 cm<sup>3</sup> du même filtrat et nous avons ajouté 20 cm<sup>3</sup> de solution A arsenicale (page 13) et nous avons trouvé une déviation considérable  $\alpha > 5^{\circ}$ ; nous reportant au tableau C (page 16) nous avons vu que nous étions en

présence d'une quantité supérieure à 1 gr. et comme nous faisons agir 20 cm<sup>3</sup> de solution renfermant 3 gr.,960 d'acide arsénieux, le rapport  $\frac{\text{As}^2\text{O}^3}{\text{mannite}} = 17,5$  que nous avons fixé comme minimum était loin d'être atteint et l'action des 20 cm<sup>3</sup> de la solution A arsenicale sur la mannite renfermée dans 30 cm<sup>3</sup> de filtrat était insuffisante. Nous avons repris 6 cm<sup>3</sup> du filtrat, nous avons ajouté 30 cm<sup>3</sup> de la solution A arsenicale et complété à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée, nous avons examiné au polarimètre, nous avons trouvé  $\alpha = + 1^\circ 6$ , ce qui aurait donné pour 30 cm<sup>3</sup> de filtrat  $\alpha = + 5^\circ 30$ . Ces 30 cm<sup>3</sup> de filtrat nous ayant donné avant l'addition d'acide arsénieux une déviation de  $+ 0^\circ 13'$  la déviation due à la mannite sous l'action de l'acide arsénieux est de  $5^\circ 17'$ . D'après la formule  $\alpha_D = \frac{\alpha V}{l p}$  dans laquelle  $\alpha_D = 46^\circ 883$ ,  $V = 5^\circ$ ,  $l = 5$ ,  $\alpha = 5^\circ 17'$ ,  $= 5^\circ 283$ , nous avons  $p = \frac{5.283 \times 50}{5 \times 46.883} = 1 \text{ gr.}, 126$ . Cette quantité étant renfermée dans 30 cm<sup>3</sup> filtrat, 100 cm<sup>2</sup> en renferment  $\frac{1.126 \times 100}{30} = 3 \text{ gr.}, 750$  et ces 100 cm<sup>3</sup> correspondent à 150 grammes de champignons, 1 kilo renferme  $\frac{3 \text{ gr.}, 750 \times 1000}{150} = 25$  grammes mannite.

Nous avons recommencé la même opération sur un lot de 250 gr. de champignons d'une autre provenance, nous avons trouvé qu'il renfermaient 30  $\frac{0}{100}$  de mannite et comme nous avions davantage de filtrat nous avons concentré ce qui nous restait à consistance sirupeuse, lavé à l'alcool à 85° froid pour enlever l'acide acétique provenant du sous-acétate de Pb et nous avons repris par l'alcool à 85° bouillant. La plus grande partie s'est dissoute, il est resté un résidu que nous avons reconnu comme formé presque exclusivement de sels de chaux. La solution chaude alcoolique filtrée a laissé en se refroidissant déposer des cristaux en fines aiguilles soyeuses entrelacées ; nous

avons soumis ces cristaux à une deuxième cristallisation et nous avons obtenu 1 gr.,810 de cristaux pour 100 gr. de champignons, soit 18 gr.,10 par kilog. Ce chiffre est assez éloigné du chiffre 30 obtenu par le polarimètre, mais il n'a rien de surprenant, le lavage, les filtrations et les recristallisations, entraînant forcément des pertes. Les cristaux obtenus ne réduisaient pas la liqueur de Fehling et avaient pour point de fusion 164°. La mannite pure ayant pour point de fusion 165°-166°, notre produit était bien de la mannite qui renfermait encore quelques traces d'impuretés.

---

## CHAPITRE XII.

---

### Résumé et Conclusions.

---

Par ces dosages de la mannite dans le *Psaliota campestris*, s'est terminé un travail qui n'a pas demandé moins de 600 observations polarimétriques.

De ces nombreuses observations, nous tirerons les conclusions suivantes :

L'acide arsénieux exalte considérablement le pouvoir rotatoire de la mannite.

Cette exaltation s'accroît quand, à une quantité quelconque mais fixe de mannite, on ajoute des quantités croissantes d'acide arsénieux en solution alcalinisée par  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ , mais l'accroissement n'est pas proportionnel à la quantité d'acide arsénieux, il tend vers un maximum qui est égal à  $46^\circ 53'$ .

Ce maximum est toujours obtenu quand le rapport du poids d'acide arsénieux au poids de mannite est supérieur à 17,5 et sous la condition absolue du rapport 
$$\frac{\text{Poids As}^2\text{O}^3}{\text{Poids mannite}} \geq 17,5$$
 : non seulement le pouvoir rotatoire de la mannite reste constant et égal à  $46^\circ 53'$ , mais les déviations polarimétriques dues à la mannite sont proportionnelles aux quantités de mannite dissoutes.

Le dosage de la mannite par la méthode polarimétrique est donc possible.

La température n'influe pas sur les résultats à condition d'opérer entre 16 et 21°.

L'alcool éthylique augmente l'action de l'acide arsénieux sur la mannite, la glycérine la diminue. Nous avons indiqué (*page 23*) les précautions à prendre pour doser la mannite en présence de l'alcool et de la glycérine.

L'acide arsénieux augmente le pouvoir rotatoire des alcools à chaîne fermée comme la quercite et l'inosite active.

Il augmente également le pouvoir rotatoire des polyols actifs à chaîne ouverte, que ce soit une tétrite comme l'érythrite, une pentite comme l'arabite, une hexite comme la mannite et la sorbite, une heptite comme la volémité et la perséite. Le dosage de la mannite est impossible en présence d'un autre polyol actif.

L'acide arsénieux est sans action sur le pouvoir rotatoire des aldoses, que ce soient des pentoses comme le xylose et l'arabinose et des hexoses comme le glucose et le galactose

Il est également sans action sur le pouvoir rotatoire des cétohexoses comme le lévulose et le sorbose et sur le pouvoir rotatoire des saccharoses et des polysaccharides (*sucres de canne, lactose, maltose, tréhalose, stachyose, dextrines*).

La présence des aldoses, cétohexoses et saccharides n'est donc pas un obstacle au dosage de la mannite. L'acide arsénieux a une action notable sur le pouvoir rotatoire des acides malique et tartrique. Il faudra les éliminer si l'on veut doser la mannite en leur présence (*v. page 56*).

Nous avons donné en détail (*chapitre X, page 58*) notre procédé de dosage de la mannite par les méthodes optiques, nous ne nous répéterons pas.

Nous avons constaté que le seul obstacle au dosage de la mannite par les procédés polarimétriques était la présence d'un autre polyol, mais si l'action de l'acide arsé-

nieux sur le pouvoir rotatoire des polyols est nuisible au dosage de la mannite, cette action peut être utile pour affirmer la présence d'un polyol dans un végétal. Il suffit de faire un décocté aqueux ou alcoolique de ce végétal, de concentrer par évaporation (ce qui chassera l'alcool), de traiter par le sous-acétate de plomb (qui précipitera les acides malique et tartrique), de filtrer, de chasser l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, de filtrer à nouveau et clarifier le filtrat. Prendre ensuite 20 cm<sup>3</sup> de ce filtrat, ajouter 30 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, examiner au polarimètre, noter la déviation observée. Prendre 20 autres centimètres cubes du même filtrat, ajouter 30 cm<sup>3</sup> de la solution A (*page 13*) examiner au polarimètre. Si dans les deux observations l'on obtient une différence de déviation, nos expériences nous permettent d'affirmer la présence d'un polyol actif : l'isoler et le déterminer est facile à un chimiste.

Vu, bon à imprimer :

*Le Président de la Thèse,*

VILLIERS.

Vu :

*Le Doyen de la Faculté,*

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

P. APPEL.

---

## TABLE DES MATIÈRES.

---

|                                                                                                                                                                                                                           | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| HISTORIQUE.....                                                                                                                                                                                                           | 7     |
| PLAN.....                                                                                                                                                                                                                 | 9     |
| CHAPITRE I. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire de la mannite pure en solution aqueuse...                                                                                                           | 11    |
| CHAPITRE II. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire de la mannite pure en présence de l'alcool<br>éthylique et de la glycérine....                                                                     | 21    |
| CHAPITRE III. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire de la pentaérythrite, de la quercite et de<br>l'inosite.....                                                                                      | 25    |
| CHAPITRE IV.— Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire des polyols à chaîne ouverte ( <i>érythrite</i> ,<br><i>arabite</i> , <i>sorbite</i> , <i>volémité</i> , <i>perséite</i> ).....                     | 29    |
| CHAPITRE V. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire des aldopentoses et aldohexoses ( <i>arabi-</i><br><i>nose</i> , <i>xylose</i> , <i>glucose</i> , <i>galactose</i> ).....                           | 38    |
| CHAPITRE VI. — Action de l'acide arsénieux sur le pou-<br>voir rotatoire des cétohexoses ( <i>lévulose</i> , <i>sorbose</i> )..                                                                                           | 43    |
| CHAPITRE VII.— Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire des saccharoses (bioses et tétroses) ( <i>sucre</i><br><i>de canne</i> , <i>lactose</i> , <i>maltose</i> , <i>tréhalose</i> , <i>stachyose</i> ).. | 46    |
| CHAPITRE VIII. — Action de l'acide arsénieux sur le<br>pouvoir rotatoire des polysaccharides ( <i>dextrine</i> ,<br><i>cellulosine</i> ).....                                                                             | 51    |

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHÂPITRE IX. — Action de l'acide arsénieux sur le pouvoir<br>rotatoire des acides-alcools ( <i>acide malique, acide<br/>tartrique</i> ..... | 54 |
| CHAPITRE X. — Dosage de la mannite dans un végétal ou<br>produit végétal.....                                                               | 58 |
| CHAPITRE XI. — Applications.....                                                                                                            | 61 |
| CHAPITRE XII. — Résumé et conclusions....                                                                                                   | 68 |







